

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий

Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Экспресс-метод на основе твердофазной спектрофотометрии для контроля ионов железа (III) в природных водах

УДК 543.422.3:546.72-71:556.114

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ81	Гераскевич А.В.		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ларионова Е.В.	К.Х.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Концепция стартап-проекта»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Каз М.С.	Д.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Горбенко М.В.	К.Т.Н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП 18.04.01 Химическая технология	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Романенко С.В.	Д.Х.Н.		

Томск – 2020 г.

**Результаты обучения по направлению 18.04.01 Химическая технология, программа
«Перспективные химические и биомедицинские технологии»**

Код	Результат обучения
Универсальные компетенции	
P1	Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий
P2	Способен управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла
P3	Способен организовывать и руководить работой команды, вырабатывая командную стратегию для достижения поставленной цели
P4	Способен применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном языке, для академического и профессионального взаимодействия
P5	Способен анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия
P6	Способен определить и реализовывать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки
Общепрофессиональные и профессиональные компетенции	
P7	Способен использовать глубокие естественно-научные, математические и инженерные знания в области современных технологий химического производства для решения междисциплинарных инженерных задач
P8	Способен формулировать и решать научные задачи, проводить теоретические и экспериментальные исследования в области создания новых соединений, материалов и изделий биомедицинского назначения и их физико-химического анализа, с использованием современных подходов к обработке и анализу информации
P9	Способен оптимизировать химико-технологические процессы и управлять ими для создания новых соединений, материалов и изделий биомедицинского назначения и их физико-химического анализа, конкурентоспособных на мировом рынке, соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда, выполнять требования по защите окружающей среды в качестве члена и/или руководителя коллектива
P10	Способен осуществлять педагогическую деятельность в области профессиональной подготовки

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
18.04.01 Химическая технология
_____ С.В. Романенко
09.03.2020 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
9ДМ81	Гераскевич А.В.

Тема работы:

Экспресс-метод на основе твердофазной спектрофотометрии для контроля ионов железа (III) в природных водах

Утверждена приказом директора (дата, номер)

№59-74/с от 28.02.2020

Срок сдачи студентом выполненной работы:

05.06.2020 г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе

(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).

Данные о содержании железа (III) в подземных водах Томской области;
ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования;
спектрофотометрическая методика определения железа (III) с ферроном

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов

(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).

Литературный обзор
Экспериментальная часть
Результаты и их обсуждения
Раздел «Концепция стартап-проекта»
Раздел «Социальная ответственность»
Раздел ВКР на иностранном языке

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
Концепция стартап-проекта	Каз М.С.
Социальная ответственность	Горбенко М.В.
Раздел ВКР на иностранном языке	Степура С.Н.
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Введение, литературный обзор	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	09.03.2020 г.
---	---------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ларионова Е.В.	к.х.н.		09.03.2020 г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ81	Гераскевич А.В.		09.03.2020 г.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Исследовательская школа химических и биомедицинских технологий
Направление подготовки 18.04.01 Химическая технология
Уровень образования магистратура
Период выполнения весенний семестр 2019/2020 учебного года

Форма представления работы:

магистерская диссертация

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	05.06.2020 г.
--	---------------

Дата контроля	Название раздела, вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела
23.03.2020 г.	Подбор материалов для создания сенсора и оптимальных способов их модификации	10
06.04.2020 г.	Определение наиболее подходящих условий для измерения концентрации железа (III)	10
20.04.2020 г.	Построение градуировочных зависимостей, статистическая обработка результатов измерений	10
04.05.2020 г.	Апробация разработанного сенсора на образцах природных вод	10
18.05.2020 г.	Разработка разделов «Социальная ответственность» и «Концепция стартап-проекта», раздела ВКР на иностранном языке	10
05.06.2020 г.	Оформление ВКР	10
19.06.2020 г.	Представление ВКР	40

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ларионова Е.В.	к.х.н.		09.03.2020 г.

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП 18.04.01 Химическая технология	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Романенко С.В.	д.х.н.		09.03.2020 г.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «КОНЦЕПЦИЯ СТАРТАП-ПРОЕКТА»

Студенту:

Группа	ФИО
9ДМ81	Гераскевич А.В.

Школа	ИШХБМТ	Отделение (НОЦ)	
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология

Тема ВКР:

Экспресс-метод на основе твердофазной спектрофотометрии для контроля ионов железа (III) в природных водах	
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
Описание продукта как результата НИР	Концепция разработки и ее актуальность на российском рынке.
Анализ современного состояния и перспектив развития отрасли	Определение отрасли разработки, ее характеристика и основные игроки рынка.
Объем и емкость рынка	Расчет емкости рынка с точки зрения текущего спроса.
Целевые сегменты потребителей создаваемого продукта	Сегментация целевой аудитории на основе матрицы 5W Марка Шеррингтона.
Конкурентные преимущества создаваемого продукта	Определение конкурентных преимуществ разработки на основе ключевых факторов успеха; сравнение технико-экономических характеристик с отечественными и мировыми аналогами.
Бизнес-модель проекта. Производственный план и план продаж	Составление бизнес-модели по А.Остервальдеру и И.Пинье; формирование плана производства и плана продаж.
Способы защиты интеллектуальной собственности	Патентирование и лицензия на изобретение.
Планируемая стоимость продукта	Определение стоимости продукта и объема продаж методом точки безубыточности.
Экономическое обоснование проекта	Расчет необходимых инвестиций и оценка эффективности проекта.
Стратегия продвижения продукта на рынок	Использование Pull-стратегии для привлечения новых клиентов.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ШИП	Каз М.С.	Д.Э.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ81	Гераскевич А.В.		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
9ДМ81	Гераскевич А.В.

Школа	ИШХБМТ	Отделение (НОЦ)	
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология

Тема ВКР:

Экспресс-метод на основе твердофазной спектрофотометрии для контроля ионов железа (III) в природных водах	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объект исследования: твердофазный сенсор для экспресс контроля ионов железа (III) в природных водах. Область применения: государственные и частные лаборатории, центры экологического мониторинга. Рабочая зона: ТПУ, 2 корпус, аудитория 237.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	Рассмотрение правовых норм Трудового кодекса РФ. Определение организационных мероприятий при компоновке рабочей зоны на основе ПНД Ф 12.13.1-03, ГОСТ 12.2.033-78, ГОСТ 12.2.032-78, СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03.
2. Производственная безопасность: 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	Основные вредные факторы: химические, отклонение показателей микроклимата, недостаточная освещенность, повышенный уровень шума. Опасные факторы: воздействие электрического тока. Расчет искусственного освещения в лаборатории.
3. Экологическая безопасность:	Определение воздействия объекта исследования на атмосферу, гидросферу и литосферу.
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	Разработка мероприятий по предупреждению пожара в лаборатории. Определение действий в результате возникновения ЧС и мер по ликвидации ее последствий.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Горбенко М.В.	К.Т.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ81	Гераскевич А.В.		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 115 с., 27 рис., 20 табл., 98 источников, 1 прил.

Ключевые слова: твердофазная спектрофотометрия, ионы железа (III), силикагель, целлюлоза, феррон, ПГМГ-ГХ.

Объектом исследования являются сорбенты (силикагель и целлюлоза), модифицированные ПГМГ-ГХ и ферроном.

Цель работы – разработать твердофазный сенсор для экспресс-анализа ионов железа (III) в природных водах.

В процессе исследования проводились подбор материалов для создания сенсора и оптимальных условий их модификации, сорбционно-спектроскопический анализ модельных растворов железа (III) и апробация разработанного сенсора на образцах природных вод.

В результате исследования предложен твердофазный сенсор на основе силикагеля или целлюлозы, которые модифицированы ПГМГ-ГХ и ферроном.

Степень внедрения: разработана методика модификации сорбентов и определения железа (III) в природных водах.

Область применения: государственные и частные лаборатории, центры экологического мониторинга, аналитические лаборатории на предприятиях, центры водоснабжения и водоподготовки, очистные сооружения.

Экономическая эффективность/значимость работы: использование твердофазных сенсоров сократит затраты на мониторинг природных вод и уменьшит время его проведения.

В будущем планируется определение влияния мешающих факторов на показания сенсора и создание тест-систем для анализа других ионов.

СПИСОК ОПРЕДЕЛЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

Мониторинг окружающей среды – комплексная система долгосрочных наблюдений, оценки и прогноза изменения состояния окружающей среды под влиянием антропогенных факторов.

Молярный коэффициент поглощения – коэффициент, который показывает, сколько электромагнитного излучения поглотилось исследуемым раствором с концентрацией 1 моль/дм³ и толщиной слоя 1 см.

Стандартное отклонение – показатель рассеивания значений случайной величины относительно ее математического ожидания.

Стандартная ошибка – величина, характеризующая стандартное отклонение выборочного среднего, рассчитанное по выборке размера *n* из генеральной совокупности.

Нулевая гипотеза – принимаемое по умолчанию предположение о том, что не существует связи между двумя наблюдаемыми событиями, феноменами.

Достигнутый уровень значимости – вероятность получить для данной вероятностной модели распределения значений случайной величины такое же или более экстремальное значение статистики (среднего арифметического, медианы и др.) по сравнению с ранее наблюдаемым, при условии, что нулевая гипотеза верна.

Сокращения

ГН – гигиенический норматив;

ПДК – предельно допустимая концентрация;

ИВА – инверсионная вольтамперометрия;

УФ – ультрафиолетовое излучение;

СДО – спектроскопия диффузионного отражения;

ПГМГ – полигексаметиленгуанидин;

ППУ – пенополиуретаны;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

ПГМГ-ГХ – полигексаметиленгуанидин гидрохлорид;
СО – стандартное отклонение
ФАС – Федеральная антимонопольная служба;
ТК РФ – трудовой кодекс Российской Федерации;
ПНД Ф – природоохранные нормативные документы федеративные;
ЛВЖ – легковоспламеняющиеся жидкости;
ГЖ – горючие жидкости;
СН – строительные нормы;
ПК – персональный компьютер;
ПЭВМ – персональная электронно-вычислительная машина;
ЛТБ – люминесцентная лампа тепло-белая;
ОДОР – светильник общего освещения диффузный с отверстиями и экранирующей решеткой;
ПДУ – предельно допустимый уровень.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	13
1. Литературный обзор.....	15
1.1. Классификация и химический состав подземных вод Томской области	15
1.2. Формы нахождения железа в подземных водах Томской области	21
1.3. Методы определения ионов железа (III) в водной среде	23
1.3.1. Теоретические основы спектрофотометрического метода анализа	28
1.3.2. Метод спектроскопии диффузионного отражения.....	35
1.4. Применение сорбционно-спектроскопических методов в анализе водных объектов.....	39
1.4.1. Теоретические основы сорбционных процессов	39
1.4.2. Неорганические сорбенты в сорбционно-спектроскопическом анализе	43
1.4.3. Сорбенты на органической основе в сорбционно-спектроскопическом анализе.....	47
1.4.4. Сорбционно-спектроскопическое определение ионов железа (III) в водных объектах.....	50
Выводы по литературному обзору	53
2. Экспериментальная часть	55
2.1. Методика сорбции и определения концентрации ионов железа (III) на силикагеле.....	55
2.1.1. Реагенты и растворы	55
2.1.2. Модификация поверхности сорбента.....	57
2.1.3. Методика сорбции ионов железа (III)	58
2.2. Методика сорбции и определения концентрации ионов железа (III) на целлюлозном сорбенте.....	58
2.2.1. Реагенты и растворы	58
2.2.2. Модификация поверхности сорбента.....	60
2.2.3. Методика сорбции ионов железа (III)	60
2.3. Измерительные устройства.....	61
2.4. Математическая обработка результатов измерений.....	61
3. Результаты и их обсуждение	62
4. Концепция стартап-проекта.....	72
4.1. Описание продукта как результата НИР	72

4.2. Анализ современного состояния и перспектив развития отрасли	72
4.3. Объем и емкость рынка	78
4.4. Целевые сегменты потребителей создаваемого продукта	79
4.5. Конкурентные преимущества создаваемого продукта, сравнение технико-экономических характеристик с отечественными и мировыми аналогами	82
4.6. Бизнес-модель проекта. Производственный план и план продаж	86
4.7. Способы защиты интеллектуальной собственности	88
4.8. Планируемая стоимость продукта	88
4.9. Экономическое обоснование проекта	90
4.10. Стратегия продвижения продукта на рынок	91
5. Социальная ответственность	94
5.1. Аннотация	94
5.2. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	95
5.2.1. Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства	95
5.2.2. Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны	96
5.3. Производственная безопасность	99
5.3.1. Анализ опасных и вредных производственных факторов	100
5.3.2. Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов на работающего	107
5.4. Экологическая безопасность	108
5.4.1. Защита атмосферы	108
5.4.2. Защита гидросферы	108
5.4.3. Защита литосферы	109
5.5. Безопасность в чрезвычайных ситуациях	109
5.6. Выводы	111
Заключение	112
Список публикаций студента	114
Список литературы	115
Приложение А	126

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на обилие поверхностных вод на территории Томской области, для питьевых целей в основном используются подземные воды, которые экологически защищены от антропогенного воздействия. Однако использование подземных вод ограничено высокой концентрацией ионов железа, что обусловлено геохимическими особенностями данного региона.

Проблема повышенного содержания железа в природных водах заключается в том, что такая вода даже при непродолжительном контакте с кислородом приобретает желтовато-бурую окраску. При концентрации железа выше 1 мг/дм^3 вода становится мутной, окрашивается в желто-бурый цвет, имеет характерный металлический привкус. Такая вода неприемлема для технического и питьевого применения. Насыщенная соединениями железа вода имеет не только неприятный вид. Она портит запорную арматуру, оставляет ржавые подтеки на керамических поверхностях сантехники [1].

Несмотря на то, что железо – полезный для человека микроэлемент, его содержание в организме выше 30 мкмоль/дм^3 может вызвать такие осложнения, как артрит, диабет, а также заболевания печени. В соответствии с санитарно-гигиеническими нормативами, железо относится к третьему классу опасности. Предельно допустимая концентрация Fe(III) в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования приводится в ГН 2.1.5.1315-03 и составляет $0,3 \text{ мг/дм}^3$ (лимитирующий показатель вредности – органолептический) [2].

Высокое содержание железа в подземных водах Томской области обуславливает необходимость постоянного мониторинга концентраций Fe(III) около скважин. Однако большинство существующих методов анализа не обладают достаточной экспрессностью и простотой, что позволяло бы быстро и достоверно определять концентрации железа в полевых условиях. Поэтому на примере методики сорбционно-спектроскопического

определения ионов Fe^{2+} [3] предложен твердофазный сенсор для определения Fe(III) методом спектроскопии диффузионного отражения, который также может быть использован в качестве тест-метода.

Цель работы заключается в разработке твердофазного сенсора для контроля ионов железа (III) в природных водах. Для ее достижения необходимо решить следующие задачи: подобрать материалы для создания сенсора и оптимальные способы их модификации, выбрать наиболее подходящие условия для определения концентрации железа (III) и провести апробацию разработанного сенсора на образцах природных вод.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Классификация и химический состав подземных вод Томской области

На данный момент существует большое количество классификаций и способов описания химического состава природных вод. При этом учитываются такие характеристики, как минерализация, ионно-солевой состав, соотношение компонентов, количество и состав водорастворенных газов, температура и т.д.

Наиболее распространенной считается классификация, предложенная О. А. Алекиным [4], в которой отражен принцип деления по преобладающим ионам, входящим в состав воды, и учтено соотношение между ними. По этой классификации все воды делятся на три больших класса:

- гидрокарбонатные и карбонатные ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$),
- сульфатные (SO_4^{2-})
- хлоридные (Cl^-).

Разделение на классы уточняется дальнейшим делением на три группы по преобладающему катиону (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+). Далее каждая группа разделяется на типы вод, определяемых соотношением между ионами:

I тип воды – $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$;

II тип воды – $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$;

III тип воды – $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$;

IV тип воды – $\text{HCO}_3^- = 0, \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} = \text{SO}_4^{2-}$.

Большинство классификаций не дают представления о содержании в воде микрокомпонентов и органических веществ из-за их малого содержания. В настоящее время в подземных водах обнаруживают приблизительно 80 химических элементов, которые имеют большое значение при оценке качества вод. Несмотря на то, что общее количество органических веществ в подземных водах мало и не превышает ПДК, их способность к образованию комплексных соединений с различными ионами

металлов может существенно повлиять на свойства и качество воды. Предложенная С. Р. Крайновым и В. М. Швец [5] классификация учитывает такие характеристики подземных вод, как:

- содержание микрокомпонентов,
- содержание органических веществ,
- формы существования растворенных элементов,
- способность ионов металлов к комплексообразованию с органическими веществами.

Все приведенные классификации характеризуют природные воды по химическому составу и широко применяются в гидрогеохимии для изучения условий формирования подземных вод, миграции химических элементов и соединений.

Наглядным изображением приведенных выше классификаций служит формула Курлова. Она представляет собой дробь, в числителе которой приведены анионы в порядке убывания их концентраций, выраженных в мг-экв/дм³, а в знаменателе – катионы в таком же порядке. Следует отметить, что ионы, содержание которых менее 1%, в формуле не указываются. Слева от дроби записывается величина минерализации в г/дм³. Справа от дроби приведено значение водородного показателя воды – рН [6].

Пример записи формулы Курлова:

$$M_{0,22} \frac{HCO_{80}^3 Cl_{18,5} SO_{9,3}^4 NO_{1,5}^3 F_{0,7}}{Ca_{49} Mg_{26} Na_{24} K_1} pH\ 6,75$$

Для питьевого водоснабжения применяются другие классификации.

Водные объекты, пригодные для хозяйственно-питьевого водоснабжения в зависимости от качества воды и требуемой степени обработки, делятся на 3 класса [7].

Для подземных вод класс водоисточника определяется следующим образом:

1-й класс – исходная вода по всем показателям отвечает нормативным требованиям для питьевой воды.

2-й класс – воды, имеющие отклонения от нормативов по отдельным показателям, что может быть устранено аэрированием, обеззараживанием.

3-й класс – воды, которые могут соответствовать нормативным требованиям после обработки, предусмотренной для вод 2-го класса, с применением дополнительных методов обработки.

Классификация подземных вод по классам на основании показателей качества приведена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Классификация подземных источников хозяйственно-питьевого водоснабжения по показателям качества

Наименование показателя	Показатели качества воды источника		
	1-й класс	2-й класс	3-й класс
Мутность, мг/дм ³ , не более	1,5	1,5	10,0
Цветность, градусы, не более	20	20	50
Водородный показатель (рН)	6–9	6–9	6–9
Железо (Fe), мг/дм ³ , не более	0,3	10	20
Марганец (Mn), мг/дм ³ , не более	0,1	1	2
Сероводород (H ₂ S), мг/дм ³ , не более	Отсутствие	3	10
Фтор (F), мг/дм ³ , не более	1,5–0,7*	1,5–0,7*	5
Окисляемость перманганатная, мгО ₂ /дм ³ , не более	2	5	15
Число группы кишечных палочек в 1 дм ³	3	100	1000

* – в зависимости от климатического района

Исследование химического состава подземных вод Томска, Томского района и Томской области проведено в работе [8]. Данные, полученные в результате количественного химического анализа, представлены в таблицах 1.2 и 1.3.

Таблица 1.2 – Данные количественного химического анализа подземных вод, отобранных на территории г. Томска и Томского района

Место отбора пробы	рН	Щелочность, мг-экв/дм ³	Жесткость, °Ж	Fe _{общ.} , мг/дм ³	Mn, мг/дм ³	Si, мг/дм ³	ПО, мгО ₂ /дм ³
1	2	3	4	5	6	7	8
р-н Авангарда	7,1	7,0	5,9	2,70	0,45	10,9	1,4
р-н АРЗа	6,8	5,6	8,6	5,30	0,13	4,7	1,1
п. Бактин	7,1	7,4	7,2	2,60	0,26	15,0	1,4

Продолжение таблицы 1.2

р-н Каштака	6,9	6,2	7,3	8,60	0,13	7,6	1,6
Московский тракт	7,5	6,7	13,0	3,60	0,62	13,4	1,7
Иркутский тракт	7,0	6,8	6,2	2,20	0,14	14,0	1,4
ул. Пушкина	7,2	8,9	10,5	1,50	0,2	8,6	1,8
р-н Речпорта	7,2	5,0	4,4	3,20	0,16	12,4	1,4
п. Спутник	7,2	6,0	5,8	1,50	0,8	–	2,7
п. Сосновый Бор	7,0	5,5	5,2	10,20	0,58	8,4	2,4
п. Степановка	7,1	–	6,4	7,80	0,63	–	3,0
р-н ТЭМЗ	7,3	–	5,8	0,50	0,22	–	1,4
р-н Черемошники	6,8	8,1	8,1	11,6	1,18	8,2	2,9
п. Апрель	7,2	7,6	6,9	13,10	0,99	–	1,2
п. Басандайка	7,2	–	6,1	11,20	0,43	–	1,4
п. Бихтулино	7,0	–	6,1	4,30	0,11	–	1,4
п. Богашево	7,0	7,6	7,3	2,0	0,13	–	1,3
п. Дзержинский	7,0	4,0	4,3	4,70	0,19	7,7	1,4
п. Залесье	6,8	11,1	14,0	20,50	1,18	–	1,8
п. Кисловка	7,2	6,0	5,2	7,30	0,37	8,30	1,3
с. Коларово	6,9	–	6,5	9,20	0,9	11,6	2,0
п. Копылово	7,0	7,7	6,3	4,80	0,10	7,9	1,0
с. Кожевниково	7,4	7,5	6,9	1,65	0,09	14,6	2,0
с. Кулманы	6,9	6,7	5,8	2,10	0,24	13,4	2,3
с. Курлек	7,2	3,3	2,8	6,10	0,42	–	3,0
п. Лучаново	7,0	8,5	9,8	1,50	0,20	–	2,5
п. Медведково	7,6	3,3	2,8	1,00	1,02	–	2,2
п. Нащекново	7,0	9,5	6,6	1,40	0,18	14,3	2,0
п. Некрасово	7,2	7,3	7,3	13,40	0,67	7,2	1,4
п. Орловка	7,1	5,9	4,6	1,60	0,37	–	2,2
п. Предтеченск	7,1	6,9	6,4	1,40	0,21	9,4	0,9
с. Рыбалово	7,0	6,8	6,6	5,90	0,55	9,1	1,0
с. Семилужки	6,9	9,3	8,3	3,30	0,81	10,7	1,2
п. Тимирязево	7,2	5,0	4,5	3,70	0,25	6,3	2,2
п. Черная речка	6,9	5,5	4,1	15,40	1,15	–	3,0
ПДК по СанПиН 2.1.4.1074-01 [9]	6–9	Не нормир.	7,0	0,30	0,10	10,0	5,0

Таблица 1.3 – Данные количественного химического анализа подземных вод, отобранных на территории Томской области

Место отбора пробы	рН	Щелочность, мг-экв/л	Жесткость, °Ж	Fe _{общ.} , мг/л	Mn, мг/л	Si, мг/л	ПО, мгО ₂ /л
Александровск. Р-н с. Александровское	6,9	5,0	4,3	5,10	0,10	14,6	5,2
Асиновский р-н, г. Асино	6,9	–	5,1	8,55	0,38	–	2,0
Верхнекетский р-н п. Белый Яр	6,5	3,2	2,7	9,55	0,47	16,5	4,9

Продолжение таблицы 1.3

Каргасокский р-н, п. Каргасок	6,7	5,0	4,8	7,50	0,11	19,5	5,7
Каргасокский р-н месторождение Средне-Нюрольское	6,6	6,3	6,2	3,50	0,14	17,0	4,9
Каргасокский р-н п. Мыльджино	6,5	7,7	6,0	11,70	0,14	18,5	6,5
Каргасокский р-н Северо-Васюганское месторождение	6,4	5,4	4,9	16,30	0,19	19,7	8,8
Кожевниковский р-н с. Кожевниково	7,3	7,5	6,9	1,60	0,09	14,6	2,0
Кривошеинский р-н, с. Кривошеино	6,9	–	6,2	4,80	0,32	4,5	4,1
Молчановский р-н, с. Тунгусово	7,0	9,1	7,1	4,00	0,1	12,2	4,1
Молчановский р-н, с. Мочаново	7,1	–	7,8	7,00	0,24	9,4	3,2
Парабельский р-н, с. Парабель	6,7	–	6,8	5,10	0,21	–	4,8
Парабельский р-н, «Сибнафта»	6,9	6,3	6,0	2,20	0,59	11,3	2,4
Парабельский р-н г. Кедровый	6,7	6,0	5,7	4,80	0,14	16,5	2,9
Парабельский р-н, Лугенецкое мест-е	6,9	–	6,7	3,90	0,19	16,7	3,2
п.с.п. «Соболиное»	6,7	6,8	6,0	9,40	0,92	11,0	6,1
Чаинский р-н с. Подгорное	6,7	8,6	8,2	7,55	0,16	–	5,0
Шегарский р-н п. Шегарка	6,9	–	7,0	2,15	0,09	18,3	5,5
ПДК по СанПиН 2.1.4.1074-01 [9]	6–9	Не нормир.	7,0	0,30	0,10	10,0	5,0

По данным химического состава можно охарактеризовать подземные воды Томской области следующим образом:

- в соответствии с классификацией О. А. Алекина, подземные воды относятся к магниевно-кальциевым водам гидрокарбонатного типа;
- по величине водородного показателя воды Томского района являются нейтральными (рН 6,8–7,5), а воды северных районов Томской области к слабо-кислыми (рН 6,2–6,8) [8].

Элементный анализ подземных вод п. Белый Яр, проведенный в работе [8], дает возможность охарактеризовать воды Томской области по количеству микрокомпонентов. Результаты анализа приведены на рисунке 1.1.

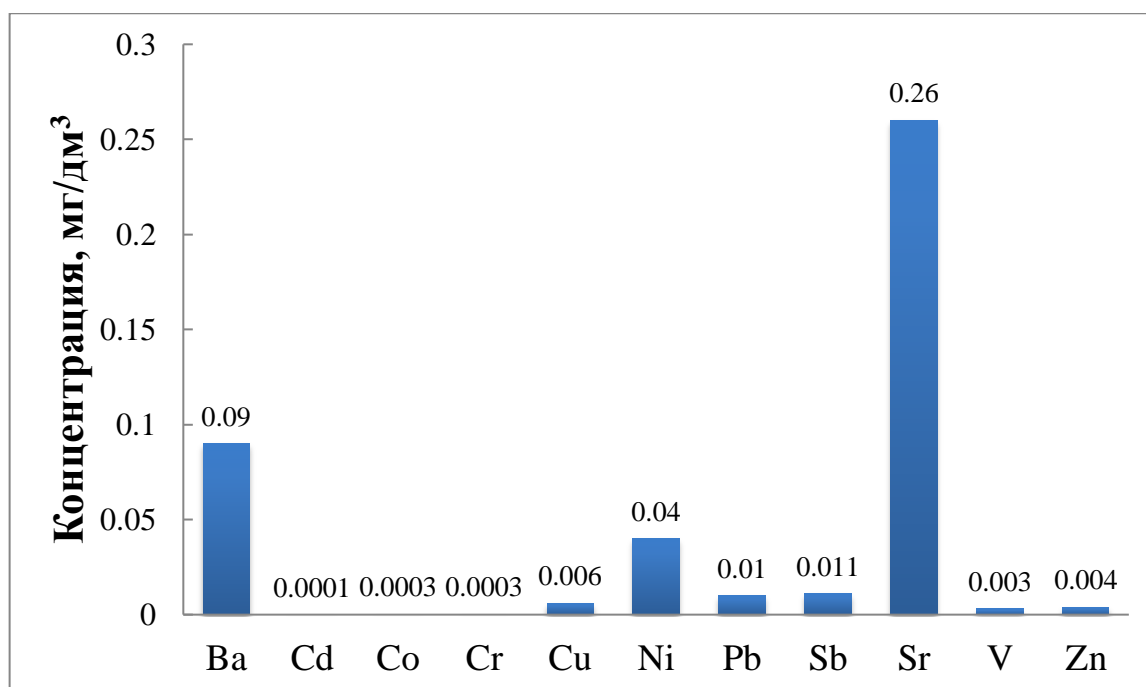


Рисунок 1.1 – Содержание микрокомпонентов в подземных водах Томской области

Содержание микрокомпонентов в исследуемых подземных водах намного ниже ПДК, что характерно для большинства водоисточников Томской области.

Данные химического состава подземных вод позволяют сделать следующие выводы:

1. Концентрация железа во всех исследуемых водах превышает нормативное значение для питьевой воды. Для различных контролируемых водоисточников это значение изменяется от 0,5 до 20,5 мг/дм³.

2. Подземные воды Томска и Томского района по показателям качества можно отнести ко 2-му классу. Подготовка такой воды может осуществляться по классической технологии с применением аэрации и фильтрации.

3. Подземные воды северных районов Томской области по показателям качества можно отнести к 3-му классу. Обработка воды этого класса требует применение более сложных технологий.

Таким образом, для эффективного использования подземных вод Томской области в питьевом водоснабжении необходимо проводить их регулярный мониторинг на содержание железа и необходимую водоочистку.

Однако для решения этих задач необходимо знать, какие формы нахождения железа в подземных водах наиболее характерны для этого района.

1.2. Формы нахождения железа в подземных водах Томской области

Подземные воды Томской области обогащены железом вследствие выщелачивания и растворения железистых минералов, запасы которых обнаружены на территории Западной Сибири. Растворение железистых минералов происходит под действием уголекислоты и кислот гумусового ряда, которые содержатся в слабокислых болотных и почвенных водах северных регионов России [10].

Растворенное железо представлено соединениями, находящимися в ионной форме, в виде гидроксокомплекса и комплексов с растворенными неорганическими и органическими веществами.

В результате окисления Fe(II) переходит в Fe(III) , который, гидролизуясь, выпадает в осадок в виде Fe(OH)_3 . В подземных водах, содержащих растворенные органические вещества, железо может находиться в виде растворимых и коллоидных органоминеральных комплексов. Особенно часто происходит образование комплексных соединений с гумусовыми веществами. Коллоидная форма железа наименее изучена, она представляет собой гидрат оксида железа Fe(OH)_3 и комплексы с органическими веществами.

На рисунке 1.2 приведена карта распространения железа в подземных водах палеогеновых отложений Томской области.

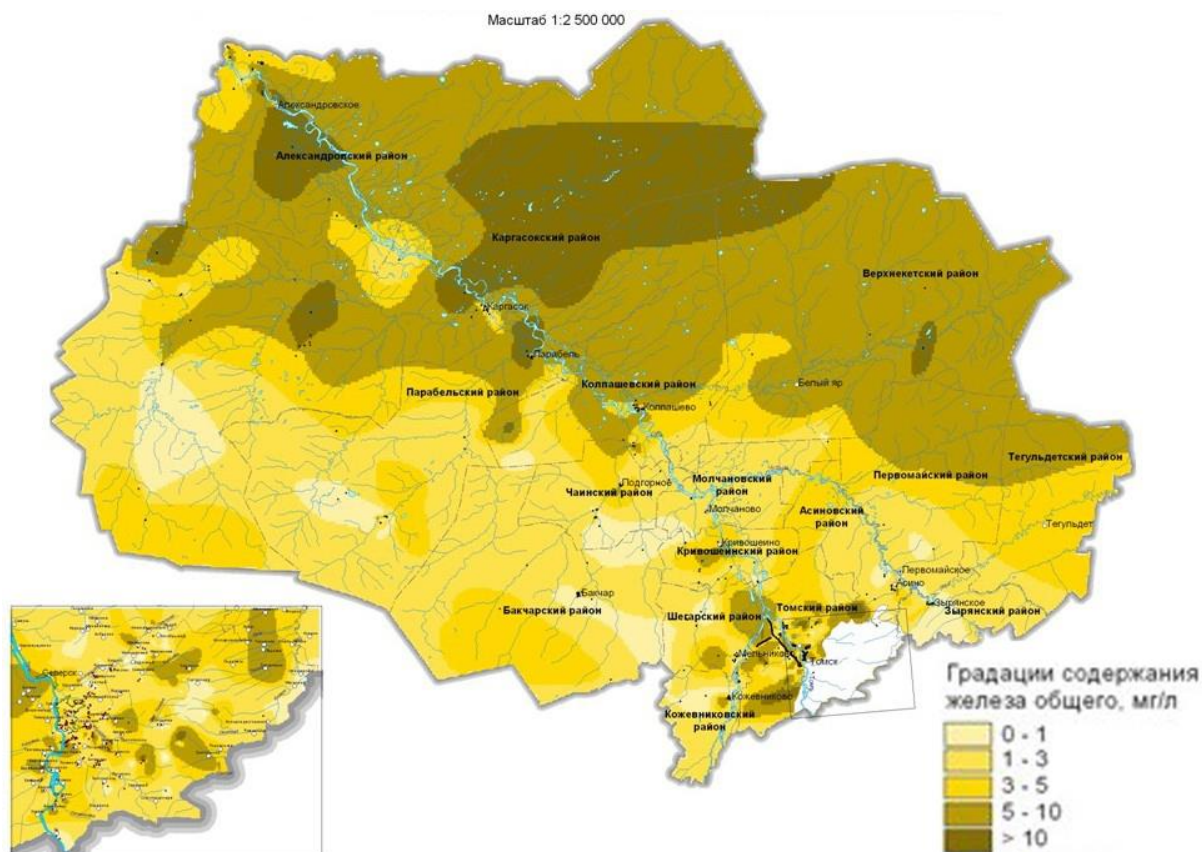


Рисунок 1.2 – Распространение железа в подземных водах палеогеновых отложений Томской области [11]

Как видно из рисунка 1.2, для всей Томской области характерно повышенное содержание железа в подземных водах. Это значительно осложняет использование данного типа вод для питьевого водоснабжения без их предварительной очистки.

В работе [8] после исследования железосодержащих подземных вод Томской области было определено, что подземные воды данного региона можно классифицировать по двум типам в зависимости от формы нахождения железа.

Наиболее характерными показателями воды I-го типа являются повышенная концентрация железа, солей жесткости и гидрокарбонатов. Соотношение концентраций ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в таких водах примерно 4:1, а содержание гидрокарбонатов находится в пределах от 280 до 800 мг/дм³. Количество органических веществ в такой воде невелико. В водах гидрокарбонатного состава, содержащих ионы железа (II), при выходе ее на

поверхность, после окисления кислородом воздуха, образуется осадок в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Вода II-го типа имеет более низкое значение pH, пониженное содержание солей жесткости. Она отличается повышенной цветностью и большим значением перманганатной окисляемости, что указывает на присутствие органических примесей. В воде такого состава двухвалентное железо после аэрации и отстаивания не образует фильтруемых осадков, а содержится в виде взвеси с размером частиц не более 400 нм, придавая ей повышенную цветность. При проведении исследования качества воды второго типа возникают проблемы, связанные с аналитическим определением таких важных показателей, как цветность, содержание кремния и железа фотометрическим методом.

Форма нахождения железа в подземных водах будет определять необходимый тип водоподготовки. Так, для вод первого типа достаточно использовать методы окисления и фильтрования. Воды второго типа требуют более сложных систем очистки.

1.3. Методы определения ионов железа (III) в водной среде

В экологическом анализе применяются различные методы определения концентраций трехвалентного железа – титриметрические, электрохимические и спектральные. Каждый из методов обладает своими определенными характеристиками, преимуществами и недостатками. В зависимости от объектов и целей анализа выбирается наиболее подходящая методика.

Наиболее простым методом определения ионов железа в водных объектах является титрование. Существует методика определения железа титриметрическим методом, основанная на образовании комплексного соединения железа (III) с комплексоном III в кислой среде. В качестве индикатора применяется сульфосалициловая кислота [12]. Данный метод не

является высокочувствительным и позволяет определять концентрации железа от 0,5 мг/дм³. Вследствие этого титриметрический метод применяется для определения железа только в минеральных и природных столовых водах.

К простым, но более чувствительным методам анализа относится вольтамперометрия. Этот электрохимический метод основан на изучении зависимости силы тока в электрохимической ячейке от потенциала индикаторного электрода, на котором реагирует исследуемое электрохимически активное вещество. В ячейку также помещают электрод сравнения с большей поверхностью, чтобы при прохождении тока его потенциал практически не менялся. В анализируемый раствор вводят фоновый электролит, чтобы уменьшить величину сопротивления и исключить миграционный ток, вызываемый действием электрического поля на электроактивные вещества. Для полной компенсации омического падения напряжения применяют трехэлектродные ячейки, содержащие дополнительный вспомогательный электрод [13].

В аналитической химии большое распространение получил метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Его использование позволяет увеличить чувствительность определения. Метод ИВА заключается в предварительном концентрировании определяемого компонента на рабочем электроде при определенном значении потенциала. Далее производится растворение выделенного вещества, при этом регистрируется зависимость тока, протекающего через электрод, от потенциала, который линейно меняется во времени. Результирующая поляризационная кривая имеет вид пика, положение которого (потенциал пика), характеризует данное вещество, а ток в его максимуме в единицах высоты или площади под пиком пропорционален концентрации вещества в растворе. Приборы, используемые для регистрации аналитического сигнала, называют вольтамперометрическими анализаторами.

Определение трехвалентного железа в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии описано в работе [14]. В качестве

электрода сравнения применялся толсто пленочный графитсодержащий электрод, модифицированный каломелью. Показано, что предел обнаружения Fe(III) составил 0,02 мкг/дм³ при продолжительности концентрирования 30 с.

К достоинствам метода инверсионной вольтамперометрии следует отнести низкий предел обнаружения компонентов, высокую селективность при соблюдении необходимой пробоподготовки, большой спектр определяемых элементов, экспрессность и невысокую стоимость оборудования. Однако при применении данного метода анализа возникают определенные трудности с использованием электродов, которые часто требуют очистки и замены. Также имеются проблемы с автоматизацией метода и его использованием в полевых условиях. Помимо этого, вольтамперометрический метод не позволяет определять коллоидную форму железа, которая часто присутствует в подземных водах Томской области.

К спектральным методам определения металлов в водных объектах, в том числе и железа (III), относится атомно-абсорбционная спектроскопия. Принцип этого метода основан на эффекте избирательного поглощения резонансного излучения света атомным паром определяемого элемента. Поглощение квантов света приводит к возбуждению атомов, резонансный спектр которых индивидуален для каждого элемента. Аналитическим сигналом в методе является величина уменьшения интенсивности резонансного излучения: чем больше атомов исследуемого вещества в пробе, тем больше будет поглощение резонансного излучения. Для атомно-абсорбционного анализа используют специальные приборы, называемые атомно-абсорбционными спектрометрами. Они состоят из источника излучения, атомизатора для перевода исследуемого вещества в атомарный пар, монохроматора для выделения характерной аналитической линии вещества, а также детектора и регистрирующего устройства [15].

Методика определения концентраций железа в питьевых, поверхностных и сточных водах методом

атомно-абсорбционной спектрометрии [16] позволяет определять содержание железа в пределах 0,05–10,0 мг/дм³ и 0,01–0,05 мг/дм³ при предварительном концентрировании путем упаривания.

В работе [17] описана методика измерения концентраций железа (III) в речной воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии с графитовой печью. Определяемый ион предварительно экстрагируется производными 8-хинолинола и Тритоном X-100. Показано, что данный метод позволяет определять концентрации Fe(III) до 5,6 мкг/дм³.

Преимущества метода атомно-абсорбционной спектроскопии заключаются в высокой чувствительности и селективности, т.к. исключено влияние на результаты анализа наложения линий других атомов, присутствующих в образце. Также метод не требует сложной пробоподготовки. Основные недостатки состоят в невозможности определять несколько элементов одновременно, необходимости частой замены источников излучения, а также высокой стоимости оборудования.

Еще один из высокочувствительных спектральных элементных методов анализа – атомно-эмиссионная спектроскопия. Данный метод основан на измерении спектра испускания атомных паров химических элементов пробы. Спектры испускания атомов строго индивидуальны, как и сами атомы. Наличие в измеренном спектре аналитических сигналов, отражающих излучение света определенных длин волн, присущих атомам данного элемента, свидетельствует о присутствии этого элемента в анализируемом объекте. Интенсивность излучения света определенных длин волн служит мерой концентрации элемента в пробе.

Для получения спектра испускания атомов используются специальный прибор – атомно-эмиссионный спектрометр. В его состав входит атомизатор, в качестве которого применяют пламя горелки, электрическую дугу постоянного или переменного тока, низковольтный импульсный разряд, высокочастотные разряды – индуктивно связанную

плазму, микроволновый разряд, лазеры. Также в состав спектрометра входят монохроматор, детектор и регистрирующее устройство [18].

Спектр излучения атомов железа представлен на рисунке 1.3.

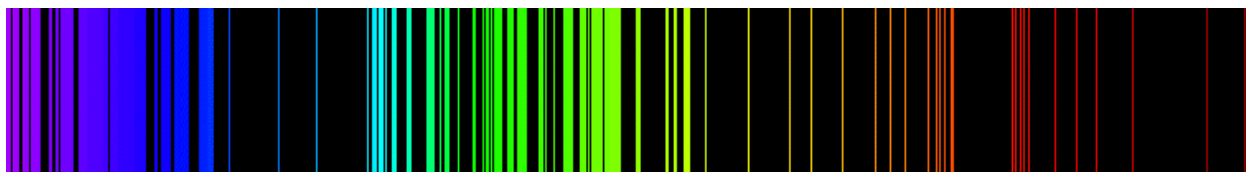


Рисунок 1.3 – Спектр излучения железа [19]

Действующая методика определения железа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой [20] распространяется на питьевую, дистиллированную, природную (поверхностную, морскую и подземную) и сточную (в том числе очищенную) воды, а также лед и атмосферные осадки. Метод позволяет определять содержание железа в пределах 0,05–50,0 мг/дм³.

Применение метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа водопроводной и природных вод на содержание железа (III) представлено в работе [21]. Определяемый компонент предварительно концентрируется на хемосорбционном волокне ВИОН КН-1 из раствора, после чего сорбированный элемент количественно элюируется 1–3 М растворами неорганических кислот и определяется непосредственно в элюате. Предел обнаружения железа (III) составляет 2 мкг/дм³.

Важными достоинствами атомно-эмиссионной спектроскопии являются возможности бесконтактного, экспрессного, одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с высокой точностью при использовании малой массы пробы. Основные недостатки метода состоят в наложении спектральных линий, что не позволяет разделять вещества, и высокой стоимости оборудования.

В лабораторном анализе природных вод на содержание железа (III) наиболее часто применяется спектрофотометрический метод, который используется в данной работе и будет рассмотрен более подробно.

1.3.1. Теоретические основы спектрофотометрического метода анализа

Спектрофотометрический метод анализа основан на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через окрашенный раствор.

Сущность анализа заключается в переводе различных исследуемых соединений (в составе газов, воды и почвы) в раствор с последующим их окрашиванием. Через окрашенный раствор пропускается световой поток. По светопоглощению окрашенного раствора определяется содержание исследуемого соединения в анализируемом растворе.

Зависимость между интенсивностью окрашивания раствора и содержанием в нем окрашенного соединения может быть выражена зависимостью

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cl} \quad (1.1)$$

I – интенсивность света, прошедшего через окрашенный раствор;

I_0 – интенсивность падающего света;

ε – коэффициент поглощения света (зависит от природы окрашенного вещества);

C – концентрация окрашенного вещества в растворе;

l – толщина слоя светопоглощающего раствора, см.

Если прологарифмировать уравнение (1.1) и изменить знаки на обратные, то уравнение примет вид:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon Cl \quad (1.2)$$

$\lg \frac{I_0}{I}$ – называют оптической плотностью (A) раствора, которая прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора [22].

Эта формула представляет собой математическое выражение основного закона светопоглощения – закона Бугера-Ламберта-Бера. Согласно этому закону, оптическая плотность определяется общим числом поглощающих частиц на пути светового потока, т.е. произведением концентрации на длину светового пути.

При спектрофотометрических измерениях толщина поглощающего слоя поддерживается постоянной и одинаковой как для анализируемого раствора, так и для раствора сравнения. Поэтому практическое значение имеет лишь закон Бера, связывающий оптическую плотность с концентрацией.

Если раствор содержит несколько различных поглощающих частиц, между которыми отсутствуют взаимодействия, то оптическая плотность равна сумме вкладов каждого из компонентов. Математическое выражение этого факта известно как закон аддитивности оптических плотностей:

$$A = (\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \dots + \varepsilon_n c_n)l \quad (1.3)$$

Закон аддитивности лежит в основе спектрофотометрических исследований многокомпонентных систем.

Если раствор окрашенного вещества подчиняется закону Бера, график зависимости $A = f(c)$ представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат (рисунок 1.4).

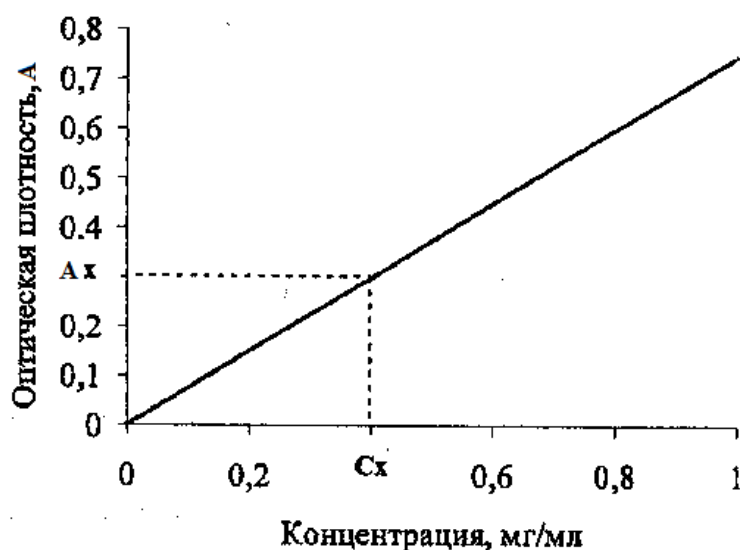


Рисунок 1.4 – Пример зависимости светопоглощения от концентрации вещества

Для практического использования желательно, чтобы растворы исследуемого вещества подчинялись закону Бера в концентрационном диапазоне, соответствующем по крайней мере величинам оптической плотности вплоть до $A = 1$.

Отклонения от закона могут быть вызваны либо химическими, либо физическими или инструментальными эффектами. В первом случае причины отклонений состоят в изменении формы существования вещества (в результате процессов гидролиза, сольватации, ассоциации, полимеризации) при изменении его концентрации. Как правило, любое изменение химической формы вещества сопряжено с изменением его оптических характеристик. Например, дихромат-ионы, окрашенные в оранжевый цвет, при разбавлении раствора вследствие реакции $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ превращаются в желтые хромат-ионы. Аналогично, разбавление растворов малоустойчивых комплексов приводит к их диссоциации. Во всех подобных случаях наблюдаются отклонения от закона Бера.

Закон Бера также не соблюдается для систем, в которых имеет место ступенчатое образование комплексов, поскольку соотношения количеств индивидуальных комплексов зависят от соотношения концентраций металла и лиганда.

Закон светопоглощения справедлив только для оптически однородных сред. Мутные растворы проявляют отклонения от закона Бера.

Отклонения от закона Бера могут быть обусловлены и недостаточно высоким качеством измерительной аппаратуры: малой степенью монохроматизации светового потока или влиянием рассеянного света. Кроме того, могут наблюдаться отклонения от прямо пропорциональной зависимости между интенсивностью света и сигналом детектора.

Несмотря на множество причин, обуславливающих отклонения от закона Бера, на практике случаи неподчинения окрашенных растворов закону Бера в рабочем диапазоне оптических плотностей наблюдаются достаточно редко [23].

Для проведения спектрофотометрических измерений применяют специальные устройства – спектрофотометры.

Основными узлами спектрофотометра являются источник излучения, монохроматор, кюветное отделение и детектор с системой измерения и обработки данных (рисунок 1.5).

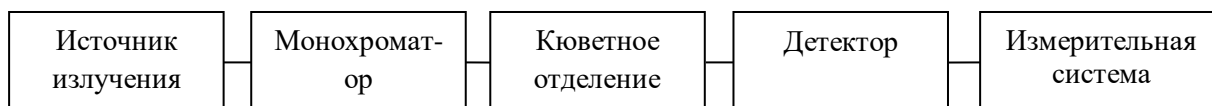


Рисунок 1.5 – Блок-схема спектрофотометра

К основным параметрам, определяющим качество спектрофотометра, относятся: интенсивность источника излучения, эффективность монохроматизации света и чувствительность детектора.

Источники излучения и монохроматоры

В большинстве случаев спектрофотометры снабжены двумя источниками излучения – для УФ и видимой области. В УФ-области применяются дейтериевые или ксеноновые лампы, которые испускают свет в диапазоне 180–400 и 190–750 нм соответственно.

Источниками, излучающими видимый свет, служат вольфрамовые и галогенные лампы. Галогенные лампы имеют более широкий спектральный диапазон, более высокую интенсивность и большее время эксплуатации. Переключение источников излучения при переходе между УФ и видимой областями производится автоматически.

Важнейшим элементом спектрофотометра является монохроматор, предназначенный для разложения света, испускаемого источником, в спектр и выделения из него пучка монохроматического излучения с определенной длиной волны. Монохроматор включает в себя систему щелей, коллиматор, диспергирующий элемент, а также линзы или вогнутые зеркала для фокусировки монохроматического излучения. Главной составной частью монохроматора является диспергирующий элемент. Его основная характеристика – степень монохроматизации света.

Для выделения монохроматического излучения применяются светофильтры, призмы и дифракционные решетки.

Измерительные кюветы

Измерительные кюветы, в которые помещают анализируемые растворы, изготавливают из различных материалов в зависимости от используемого диапазона излучения. Для измерений в УФ-области необходимы кварцевые кюветы. Измерения в видимой области обычно выполняют в кварцевых, стеклянных или пластмассовых кюветах.

Кюветы должны пропускать как можно больше излучения и иметь строго определенную, точно известную толщину поглощающего слоя.

Материал кювет должен быть устойчив к химическим воздействиям. Кюветы помещают в специальные держатели измерительной камеры, которые обеспечивают точное и хорошо воспроизводимое положение образцов на пути светового потока.

Детекторы

После прохождения через измерительную кювету луч света попадает на детектор, где происходит преобразование энергии падающего электромагнитного излучения в электрическую энергию. Преобразование энергии должно подчиняться линейному закону. Это означает, что величина генерируемого в детекторе электрического сигнала должна быть прямо пропорциональна интенсивности падающего светового потока. Этому требованию удовлетворяют фотоэлементы, фотоумножители, фоторезисторы и фотодиоды.

Действие фотоэлементов и фотоумножителей основано на явлении внешнего фотоэффекта. Фотоны, падающие на поверхность fotocувствительного катода (фотокатода), выбивают из него электроны. Эти электроны ускоряются в электрическом поле между катодом и анодом, в результате чего во внешней цепи возникает электрический ток. Спектральная чувствительность фотоэлемента определяется материалом фотокатода.

Фотоумножители состоят из нескольких дополнительных диодов, на которые постепенно попадают электроны, выбиваемые из фотокатода. Из каждого диода при падении на него электрона выбивается несколько вторичных электронов, падающих далее на следующий диод. В результате достигается многократное увеличение силы тока.

Действие фоторезисторов и фотодиодов основано на внутреннем фотоэффекте и некоторых специфических свойствах полупроводниковых материалов. Фотоны, падающие на светочувствительный слой фотодиода, генерирует электрический ток, который усиливается под действием небольшой разности потенциалов. Величина тока прямо пропорциональна интенсивности потока фотонов, падающих на светочувствительный элемент.

Регистрация и обработка данных

Применение микропроцессоров позволяет автоматизировать весь процесс анализа, начиная от отбора пробы и кончая полной обработкой данных. В современных спектрофотометрах микропроцессоры управляют многими операциями, ранее осуществляющимися вручную.

Основными функциями микропроцессоров являются контроль оптической системы, выбор типа регистрируемых данных, установка нуля, автоматическая градуировка, контроль аппаратурных параметров. Также микропроцессор рассчитывает коэффициенты градуировочной зависимости, проводит статистическую обработку данных. Его можно запрограммировать на измерение оптической плотности, пропускания или расчет концентрации с использованием предварительно установленной градуировочной зависимости.

Соответствующее программное обеспечение позволяет отображать результаты измерений на экране компьютера, сглаживать спектры, рассчитывать высоты пиков с поправкой на базовую линию [23].

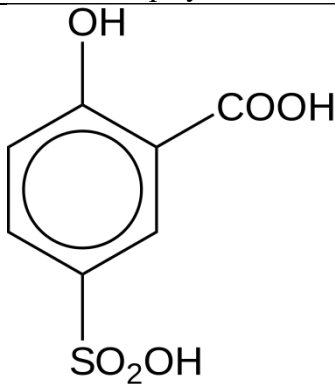
Железо обладают ярко выраженной способностью образовывать комплексные соединения с различными лигандами. Эти комплексы обычно ярко окрашены, устойчивы и растворимы в воде. В связи с этим имеется ряд

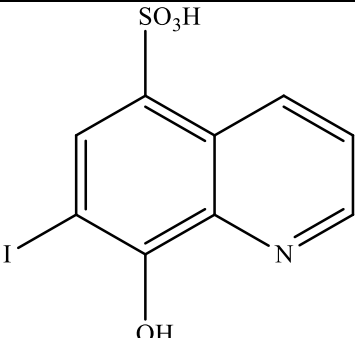
специальных реагентов, используемых в спектрофотометрии как для определения ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , так и для измерения содержания общего железа.

Для ионов Fe^{3+} сравнительно селективны реагенты, в которых есть фенольная группа. Введение фенольной группы в орто- или пара-положение увеличивает чувствительность определения, но и заметно снижает селективность. Комплексы железа (III) с простейшими фенолами имеют коэффициенты поглощения от 20 до 50. Более высокими коэффициентами поглощения обладают комплексы железа (III) с производными фенола, которые содержат в о-положении к OH-группе другие донорные группы, например $-\text{OH}$, $-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, пиридил, $-\text{SO}_3\text{H}$. Это приводит к образованию 5- и 6-членных хелатных циклов. При замене OH-группы на SH-группу уменьшается селективность определения. Элементы, обладающие сродством к сере (рений, селен, теллур), начинают взаимодействовать с SH-реагентами [24].

Хотя фотометрические методы определения Fe^{3+} разработаны с использованием различных производных полифенолов, практическое значение имеют только реагенты, приведенные в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Хелатообразующие реагенты для фотометрического определения ионов железа (III)

Название	Формула	Описание
5-Сульфосалициловая кислота		В кислом растворе образует хелат красного цвета, окраска которого с изменением pH меняется на желтую и при pH=7,9 становится чисто желтой. Сильное влияние pH на положение максимума поглощения раствора хелата железа и интенсивность окраски приводят к тому, что для определения железа с сульфосалициловой кислотой рекомендуют различные области pH и разные длины волн измерения.

		Кроме железа с сульфосалициловой кислотой взаимодействуют некоторые другие элементы, но небольшие их количества можно маскировать с помощью тиосульфата натрия.
7-иод-8-оксихинолин-5-сульфоновая кислота (феррон)		Самый селективный из всех производных и аналогов фенола, при pH 2,5–5 образует с железом (III) комплекс зеленого цвета. Молярный коэффициент поглощения $5,7 \cdot 10^3$ при $\lambda = 610$ нм.

1.3.2. Метод спектроскопии диффузионного отражения

Метод спектроскопии диффузионного отражения (СДО) основан на измерении количества света, отраженного твердым образцом:

$$R = I/I_0, \quad (1.4)$$

где R – диффузное отражение; I – интенсивность света, отраженного от образца, I_0 – интенсивность падающего на образец света.

Отраженный свет представляет собой сочетание двух компонент: зеркальное отражение (нормальное) и диффузное отражение.

Диффузное отражение зависит от ряда факторов:

- размера частиц образца;
- влажности образца;
- зеркального отражения.

Для устранения влияния зеркального отражения исследуемый образец разбавляют непоглощающим излучением стандартом [25].

Общая теория диффузионного отражения разработана Кубелкой и Мунком. Согласно этой теории, для бесконечно толстого слоя частиц диаметром в несколько микрон окрасенных порошковых материалов

диффузионное отражение связано с оптическими характеристиками вещества следующим уравнением:

$$F = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\beta}{s}, \quad (1.5)$$

где F – функция Кубелки-Мунка; β – коэффициент поглощения света веществом; s – коэффициент рассеивания света.

Для слабопоглощающих образцов, содержащих в своем составе сорбированные светопоглощающие соединения

$$\beta = 2,3 \cdot \varepsilon \cdot C, \quad (1.6)$$

где ε – молярный коэффициент поглощения сорбата; C – его концентрация.

Если $s = \text{const}$, то функция Кубелки-Мунка линейно связана с концентрацией сорбата в образце, а зависимость $F = f(\lambda)$ совпадает с его спектром поглощения. Это утверждение справедливо только для толстых слоев мелкодисперсных порошков.

При низких значениях β и малой толщине порошкового слоя излучение проходит через слой, и в формировании выходного сигнала принимает участие поверхность подложки, на которой сформирован исследуемый слой. При толщине слоя больше 4 мм независимо от толщины порошка оптические эффекты, связанные с отражением света от поверхности подложки, исчезают.

С увеличением размера частиц порошка спектральные полосы диффузионного отражения обычно уширяются, а величина функции Кубелки-Мунка уменьшается. К аналогичному эффекту приводит увеличение влажности порошка.

Построение спектра диффузионного отражения сводится к измерению зависимости диффузионного отражения от длины волны падающего света и вычислению значения функции Кубелки-Мунка для каждой длины волны излучения. Процедура построения спектра усложняется при очень низких и очень высоких коэффициентах поглощения сорбата [26].

Впервые спектры диффузионного отражения использовались для количественного определения адсорбированных веществ после их хроматографического или электрофоретического разделения на бумаге.

В последние годы наибольшее распространение получил сорбционно-фотометрический метод анализа. Он основан на сорбционном концентрировании определяемого компонента в виде окрашенного соединения и измерении диффузионного отражения сорбента. Для получения окрашенных соединений применяются различные методы:

- сорбция окрашенного продукта реакции ML определяемого компонента с подходящим аналитическим реагентом (S – сорбент):



- сорбция определяемого компонента M аналитическим реагентом S·L, иммобилизованным на сорбенте, сопровождающаяся образованием окрашенного соединения:



- сорбция бесцветного определяемого компонента M и последующая обработка сорбента подходящим аналитическим реагентом L для получения окрашенного соединения:



Первые два способа применяют в тех случаях, если реакции образования окрашенных соединений достаточно селективны. Третий способ позволяет повысить селективность определения за счет предварительного отделения определяемого компонента [27].

Диффузионное отражение измеряют, используя приставки для твердых образцов, которыми комплектуются все современные спектрофотометры. Для интенсивно окрашенных соединений предел обнаружения составляет порядка 10^{-10} моль/г. С учетом массы сорбента при средней молекулярной массе определяемого компонента ~ 100 предел обнаружения достигает $10^{-3} - 10^{-2}$ мкг.

На рисунке 1.6 представлена оптическая схема приставки диффузного отражения для спектрофотометра Evolution 600. Главная часть приставки – «отражательная» сфера, которая применяется для измерений общей интегральной отражательной способности различных поверхностей. Принцип действия интегрирующей сферы заключается в том, что свет, входящий в сферу через входной порт, испытывает многократные диффузные отражения и однородно распределяется во внутреннем объеме сферы. Внутренняя поверхность интегрирующей сферы изготовлена из материала, который обеспечивает высокие характеристики диффузного отражения. С помощью него достигается высокая эффективность диффузного отражения света ($> 96 \%$).

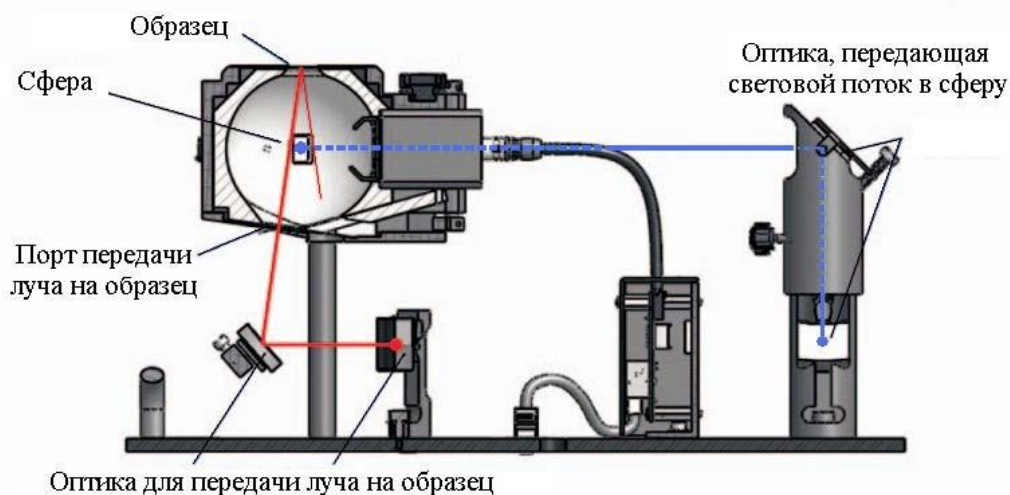


Рисунок 1.6 – Оптическая схема приставки диффузного отражения

Количественное определение по спектрам диффузного отражения основано на сравнении степени отражения излучения исследуемой и эталонной рассеивающими средами при длине волны максимального отражения излучения анализируемым веществом.

Спектры отражения исследуемого образца и эталона регистрируют при одинаковых условиях (толщина слоя, дисперсность, однородность) относительно той же рассеивающей среды, но не содержащей определяемого вещества [28].

1.4. Применение сорбционно-спектроскопических методов в анализе водных объектов

1.4.1. Теоретические основы сорбционных процессов

Сорбция – обобщающее понятие, которое означает поглощение вещества из газовой фазы в конденсированную или из жидкой фазы в твердую. Поглощаемое вещество называется сорбатом, а поглощающее – сорбентом. Термин сорбция употребляется в случаях, когда механизм выделения веществ в твердую фазу неизвестен или несущественен, или когда имеет место несколько механизмов связывания сорбатов сорбентом [29].

Более конкретными понятиями являются абсорбция и адсорбция, которые проиллюстрированы на рисунке 1.7.

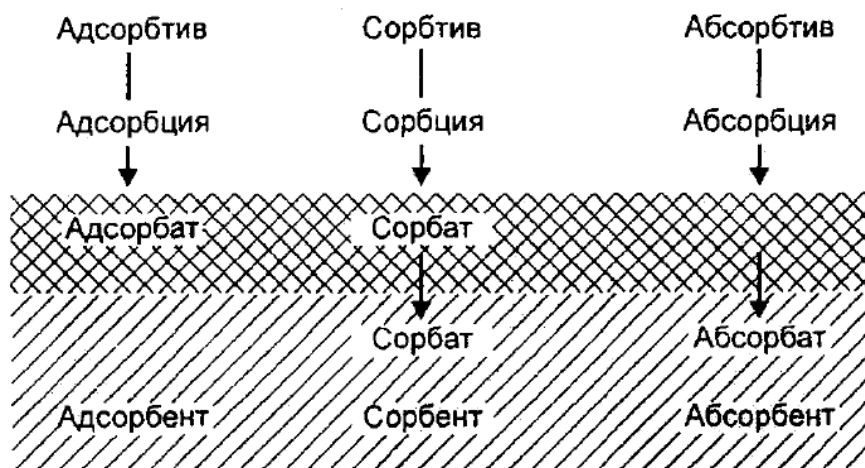


Рисунок 1.7 – Характеристика основных сорбционных явлений [30]

Считается, что адсорбция обусловлена ненасыщенностью поверхности или избыточной свободной энергией поверхности. Избыточная поверхностная энергия проявляется в различии термодинамических характеристик поверхности твердого тела и его кристаллической решетки, в неоднородности внутреннего поверхностного строения кристаллов. Поверхность твердого тела может характеризоваться наличием незанятых поверхностных уровней электронов, отличных от их уровня в кристаллической решетке. Относительная степень ненасыщенности поверхности определяет характер возникающей при адсорбции связи адсорбирующегося вещества с поверхностью.

С точки зрения природы сил, действующих между адсорбентом и адсорбатом, различают физическую и химическую адсорбцию.

Физическая адсорбция вызвана силами Ван-дер-Ваальса – теми же силами, что определяют молекулярное взаимодействие. Это означает, что физическую адсорбцию можно определить как процесс, при котором молекулы связываются с поверхностью физическими (дисперсионными) силами притяжения. Физическая адсорбция не требует энергии активации и протекает практически с одинаковой скоростью при любых температурах, но эффективнее – при низких. Это всегда обратимо протекающий процесс, если только он не сопровождается стерическими затруднениями.

В процессе химической адсорбции происходит образование двумерных химических соединений, не распространяющееся, в отличие от обычной химической реакции, в глубину объемной фазы. Химическая адсорбция требует высокой энергии активации [30].

Адсорбционное равновесие можно охарактеризовать коэффициентом адсорбции K_{ad} , имеющим размерность л/м² и равным отношению концентрации компонента в адсорбционном слое C_{ad} (моль/м²) к его концентрации в отдающей газовой C_G или жидкой фазе C_L (моль/дм³):

$$K_{ad} = C_{ad} / C_{G(L)}, \quad (1.7)$$

Для экспериментального определения K_{ad} необходима информация о площади поверхности адсорбента, которая известна далеко не всегда. Поэтому с практической точки зрения удобнее пользоваться коэффициентами адсорбционного распределения K_{SG} и K_{SL} :

$$K_{SG} = C_S / C_G, \quad (1.8)$$

$$K_{SL} = C_S / C_L, \quad (1.9)$$

где C_S – формальная концентрация компонента в твердой фазе (моль/дм³), равная отношению количества компонента, поглощенного адсорбентом, к объему твердой фазы. Указанные коэффициенты связаны соотношением:

$$K_{SG(L)} = K_{ad} \cdot S_{уд} \cdot \rho_S, \quad (1.10)$$

где $S_{уд}$ и ρ_s – удельная поверхность ($\text{м}^2/\text{г}$) и истинная плотность (г/л) адсорбента.

Таким образом, при одной и той же химической природе адсорбента коэффициент адсорбционного распределения $K_{SG(L)}$ тем больше, чем больше удельная поверхность адсорбента $S_{уд}$. Величина последней может быть рассчитана, исходя из преимущественного диаметра d_n и удельного объема пор V_n . В случае капиллярной модели пористой структуры адсорбента справедливо выражение:

$$S_{уд} = 4 V_n / d_n \quad (1.11)$$

Как видно из выражения (1.11), чем меньше диаметр пор, тем больше удельная поверхность (при прочих равных условиях). Удельная поверхность и размеры пор являются важнейшими характеристиками адсорбентов, определяющими их сорбционную емкость [29].

Зависимость величины адсорбции от равновесного давления газа или равновесной концентрации раствора при постоянной температуре выражается в виде изотермы адсорбции. Любая система адсорбат-адсорбент при определенных условиях описывается своей изотермой, которая является главной характеристикой адсорбционной способности поглотителя.

В настоящее время выделено шесть типов изотер адсорбции (рисунок 1.8).

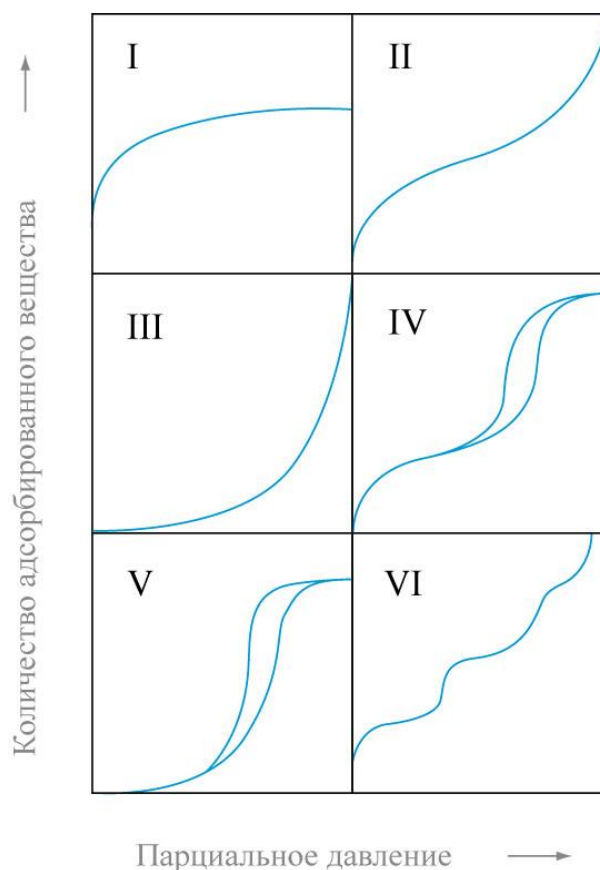


Рисунок 1.8 – Классификация изотерм адсорбции [31]

Изотермы I типа описывают мономолекулярную адсорбцию, которая заканчивается образованием монослоя на поверхности адсорбента. Они характерны для физической адсорбции в микропористых системах с пренебрежимо малой поверхностью пор крупных размеров. Изотермы II и III типов характерны для непористых и макропористых адсорбентов с сильным или слабым взаимодействием между адсорбатом и адсорбентом.

Изотермы IV и V типов указывают на наличие мезопор на поверхности адсорбентов и явление капиллярной конденсации, происходящее в них. Изотермы VI типа характерны для непористых адсорбентов с однородной поверхностью. Важно подчеркнуть, что тип изотермы определяется свойствами конкретной системы [32].

В аналитической химии основными способами осуществления сорбционных процессов являются статический и динамический.

При статической сорбции сорбат не перемещается относительно частицы сорбента, а движется вместе с последней. При этом проводится

интенсивное перемешивание. Затем сорбент отделяется отстаиванием или фильтрованием.

Динамический вариант сорбции реализуется по схеме пропускания потока отдающей жидкой или газовой фазы через колонку, заполненную сорбентом. При этом сорбаты переходят из отдающей фазы в фазу сорбента. Динамическая сорбция относится к многоступенчатым способам осуществления межфазного распределения, и ее эффективность зависит от числа ступеней [33].

По химической природе сорбенты делятся на неорганические, органические и смешанной природы, состоящие из неорганической матрицы и химически привитых к ее поверхности органических соединений. Каждый из классов сорбентов будет рассмотрен более подробно в следующих разделах.

1.4.2. Неорганические сорбенты в сорбционно-спектроскопическом анализе

К неорганическим сорбентам относятся активные угли, графитированные сажи, силикагели, цеолиты, оксиды и гидроксиды металлов.

Активные угли – неполярные гидрофобные адсорбенты, которые содержат макро-, мезо- и микропоры. В основном они применяются для адсорбции относительно низкомолекулярных веществ из газовой фазы и концентрирования разнообразных органических веществ из водных растворов.

Графитированные термические сажи также относятся к классу неполярных гидрофобных адсорбентов. Их получают в результате неполного сгорания углеводородов с последующей термической обработкой, либо пиролизом некоторых хлорсодержащих полимеров, в частности поливинилхлорида. Уникальным свойством графитированных саж является их селективность к изомерам органических соединений за счет различной

ориентации атомов в их молекулах, что приводит к различиям в энергиях сорбции. Их применяют для концентрирования из газовой фазы и разделения неполярных органических веществ.

Цеолиты, представляющие собой алюмосиликаты щелочных и щелочно-земельных, относятся к полярным адсорбентам с локализованными положительными зарядами. Они имеют удельную поверхность 750–1200 м²/г и относятся к микропористым адсорбентам. Из-за очень высокого сродства к молекулам воды цеолиты не пригодны для адсорбции веществ из влажного газа и водных сред [34].

Наиболее часто в качестве неорганических сорбентов в сорбционно-спектроскопическом анализе применяются оксиды кремния, алюминия, циркония и титана. От других неорганических и органических сорбентов их отличает отсутствие набухания, высокая скорость массообмена, химическая стойкость и механическая прочность. Также их важным свойством является отсутствие собственной окраски [35].

Силикагели в зависимости от природы функциональных групп, находящихся на их поверхности, могут относиться как к полярным, так и к неполярным адсорбентам с локализованными положительными зарядами. Полярные гидроксильированные силикагели содержат на поверхности силанольные группы ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) и применяются для адсорбционного концентрирования полярных органических и неорганических соединений из газовой фазы и неполярных жидкостей.

Особый класс адсорбентов представляют химически модифицированные силикагели. В зависимости от природы привитых к поверхности функциональных групп получают адсорбенты различной полярности. Для адсорбционного выделения и концентрирования неполярных и слабополярных органических соединений из водных растворов широко применяются силикагели с привитыми алкильными группами. Они являются неполярными гидрофобными адсорбентами. Наиболее распространенными являются октадецилсиликагели C₁₈.

Оксид алюминия, подобно гидроксiliрованным силикагелям и цеолитам, относится к полярным гидрофильным адсорбентам с локализованными положительными зарядами. Это мезопористый адсорбент, имеющий удельную поверхность 100–300 м²/г. Применяется для адсорбционного выделения полярных соединений из сухих и газовых сред и неполярных жидкостей [34].

При использовании неорганических матриц в сорбционно-фотометрическом анализе необходимо модифицировать их аналитическими реагентами, способными образовывать окрашенные комплексы с определяемыми компонентами. Для закрепления реагента на матрице может применяться ковалентная прививка с образованием химических связей либо иммобилизация посредством адсорбции, электростатического взаимодействия, образования водородных связей или других видов взаимодействия. В случае иммобилизации для устойчивого закрепления реагента-комплексобразователя поверхность сорбента может быть предварительно модифицирована промежуточным полимерным слоем [35].

Например, кремнезем, обработанный четвертичным аммонием и ксиленоловым оранжевым, может применяться для концентрирования и определения Pb(II) в природных водах методом спектроскопии диффузионного отражения [36]. Предел обнаружения ионов свинца в природных водах составил 2 мкг/дм³.

Силикагель, модифицированный полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) и нитрозо-Р-солью, используется для сорбционно-фотометрического определения палладия и кобальта в водных объектах [37]. Данная методика позволяет проводить определение металлов при одновременном нахождении в растворе. Предел обнаружения кобальта составляет 0,01 мг/см³, палладия – 0,05 мг/см³ при сорбции из раствора объемом 10 см³. Уменьшение предела обнаружения компонентов пропорционально увеличению объема раствора, из которого производится сорбция.

В работе [38] предложен метод определения алюминия на основе спектроскопии диффузионного отражения. В качестве одного из сорбентов, на которых проводилось концентрирование определяемого компонента, использовались диски из октадецилсиликагеля. Сорбент был модифицирован органическими реагентами эриахромцианином R или хинализарином, которые образуют окрашенные комплексы с ионом Al^{3+} . Методика была использована для определения алюминия в сточных водах. Предел обнаружения определяемого компонента составил 0,01 мг/дм³.

Для определения Cu(II) и Zn(II) в природной и водопроводной воде в качестве сорбента предложено использовать силикагель, обработанный 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтолом [39]. Определение содержания металлов проводилось методом спектроскопии диффузионного отражения. Предел обнаружения меди составляет 10 мкг/дм³, цинка – 15 мкг/дм³.

Для сорбционно-фотометрического определения железа (II) в природных водах предложено использовать неорганические оксиды (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2), последовательно модифицированные полигексаметиленгуанидином и 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислотой [40].

В работе [41] описана методика определения Hg^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} методом спектроскопии диффузионного отражения в ближнем инфракрасном диапазоне. В качестве сорбента для предварительного концентрирования определяемых компонентов использовался филлосиликат магния, функционализированный тиолом. Метод позволяет определять концентрации ртути, свинца и кадмия в различных водных объектах.

Неорганические сорбенты используются для предварительного концентрирования не только в спектрофотометрическом анализе, но и для определения содержания тяжелых металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Например, для определения следовых значений некоторых тяжелых металлов в водных объектах методом пламенной атомно-абсорбционной

спектроскопии в качестве сорбента предложено использовать мембранные диски из октадецилсиликагеля [42]. Определяемые ионы (Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Co^{2+}) образуют комплексные соединения с диметилдитиокарбаматом натрия, после чего полученные соединения сорбируются на мембранные диски. Данный метод был применен для определения содержания тяжелых металлов в подземных водах. Показано, что предел обнаружения компонентов для Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Co^{2+} составляет 2,03; 0,47; 3,13; 0,44; 1,24 и 2,05 мкг/дм³ соответственно.

Существует еще много исследований, в которых проводится определение ионов металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с предварительным концентрированием на силикагеле [43, 44], которые, однако, не представляют большого интереса в данной работе.

1.4.3. Сорбенты на органической основе в сорбционно-спектроскопическом анализе

Органические сорбенты включают в себя полимеры природного (целлюлоза) и синтетического происхождения (на основе сополимера стирола с дивинилбензолом, метилметакрилата, полиуретанов и др.).

Для получения сорбентов в качестве матрицы часто используется целлюлоза – природный полимер, химический состав и строение макромолекул которого определяется особенностями биохимического синтеза. Даже немодифицированная целлюлоза способна сорбировать различные гидрофильные и гидрофобные соединения, что позволяет получать большое число сорбентов с нековалентно закрепленными реагентами. Целлюлоза обладает высокой проницаемостью и удельной поверхностью, что облегчает ее модификацию и обеспечивает хорошие кинетические характеристики сорбентов, полученных на ее основе [45].

Для концентрирования элементов из растворов целлюлозные сорбенты применяются в виде порошков, волокон и фильтров.

Целлюлозные пленки, полученные растворением целлюлозы с органическими реагентами в ионных жидкостях, использованы для концентрирования и определения ионов цинка, марганца и никеля [46]. Предел обнаружения компонентов составляет 10^{-6} моль/дм³.

Целлюлоза, обработанная 8-гидроксихинолином, может быть использована в качестве сорбента для концентрирования и определения ионов металлов методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии [47]. Данным способом можно определять концентрации меди (II), цинка (II), железа (III), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II) и свинца (II) в природных водах.

Синтетические полимерные сорбенты, удельные поверхности которых варьируются от 20 до 800 м²/г, в зависимости от своей природы относятся к неполярным и полярным адсорбентами с локализованными отрицательными зарядами. В отличие от неорганических сорбентов, при работе с полимерными адсорбентами необходимо учитывать верхние температурные пределы их эксплуатации. Неполярные полимерные адсорбенты широко применяются для адсорбционного выделения неполярных и слабополярных органических веществ из водных растворов, сухого и влажного газа. Полярные полимерные адсорбенты менее гидрофильны и применяются для концентрирования полярных веществ из влажного воздуха.

К синтетическим полимерным сорбентам относят пенополиуретаны (ППУ). Они представляют собой обширный класс гетероцепных полимеров, цепи которых содержат гидрофобные и гидрофильные группы, что позволяет использовать их для сорбции полярных и неполярных молекул. Они обладают высокой сорбционной емкостью и химически устойчивы. В качестве сорбентов применяются как немодифицированные, так и модифицированные ППУ.

Концентрирование элементов на пенополиуретанах хорошо сочетается с твердофазной спектрофотометрией. Описаны методы определения элементов, основанные на сорбции окрашенных соединений на

ППУ, вырезанном в виде тонкого параллелепипеда, размеры которого соответствуют размерам кюветы. Сорбент переносится в заполненную органическим растворителем кювету, который используется для уменьшения рассеяния света, и измеряется оптическая плотность. К сожалению, данные методы характеризуются довольно узкими интервалами линейности градуировочных графиков и невысокой воспроизводимостью результатов [48].

Сорбционное концентрирование на ППУ удобно сочетать с последующим определением сорбированных веществ методом спектроскопии диффузионного отражения. Как показано в работе [49], функция Кубелки-Мунка линейно связана не только с концентрацией сорбатов в матрице сорбентов, но и, в пределах линейных участков изотерм сорбции, с их концентрацией в водном растворе.

Для определения Ni(II) и Cr(IV) методом спектроскопии диффузионного отражения в качестве сорбента предложено использовать ППУ, модифицированный диметилглиоксимом (для определения никеля) и дифенилкарбазидом (для определения хрома) [50]. Максимальное извлечение достигается в интервале pH 8,0–9,0 и 2,0–4,0 соответственно. Диапазон определяемых содержания никеля составляет 0,04–4 мг/дм³, хрома: 0,01–1,2 мг/дм³.

Существуют и другие примеры органических сорбентов для концентрирования ионов тяжелых металлов.

В работе [51] описано определение меди в водных объектах сорбционно-спектроскопическим методом. В качестве сорбента для концентрирования и определения меди (II) использовался микрокристаллический антрацен, модифицированный 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. Предел обнаружения составил 0,026 мкг/дм³.

Индикаторные пленки на основе отвержденного желатина могут быть использованы для фотометрического определения кобальта (II), меди (II), никеля (II) и железа (III) в водных объектах [52]. Иммобилизация на сорбенте

основывалась на электростатическом взаимодействии реагента и комплексов металлов с желатином. Пределы обнаружения составили $0,45 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ для кобальта, $0,50 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ для железа, $0,67 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ для меди и $0,75 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ для никеля.

1.4.4. Сорбционно-спектроскопическое определение ионов железа (III) в водных объектах

Для определения трехвалентного железа в водных объектах с предварительным концентрированием используются методы твердофазной спектрофотометрии, спектроскопии диффузионного отражения, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопия. Последние два метода не относятся к тематике данной работы, поэтому не будут рассматриваться в обзоре.

В качестве сорбентов для концентрирования ионов железа (III) могут применяться как неорганические, так и органические матрицы. Выбор сорбента, реагентов и условий сорбции определяется множеством факторов.

Среди органических сорбентов, используемых для предварительного концентрирования железа, наиболее распространены ионообменники на основе стирола с дивинилбензолом. Эти полимерные синтетические сорбенты характеризуются высокой физической и химической устойчивостью, их можно регенерировать и применять многократно.

В работе [53] описан метод определения следовых значений Fe(III). Перед определением предложено предварительное концентрирование железа (III) на анионообменной смоле Dowex 2X4, наполненной ферроном. Анализ десорбированного раствора проводился спектрофотометрическим методом. Предел обнаружения после предварительного концентрирования составил $0,01 \text{ мкг/см}^3$.

Еще один пример использования органического синтетического полимера в качестве сорбента описан в работе [54]. Сорбент на основе анионообменного диска, обработанного роданидом аммония, может быть

использован для предварительного концентрирования и определения ионов железа (III) методом спектроскопии диффузионного отражения. В исследовании используется прибор для проточно-инжекционного анализа. Предел обнаружения железа равен 0,4 нг.

Также применение экстракционных дисков для концентрирования железа (III) представлено в статье [55]. Экстракционные диски Empore SDB-XC (3M) на основе сополимера стирола с дивинилбензолом были модифицированы динатриевой солью 8-гидрокси-7-(6-сульфо-2-нафтилазо)5-хинолинсульфоновой кислоты (SNAZOXs) и катионогенным поверхностно-активным веществом (ПАВ). Использование ПАВ необходимо из-за негативно заряженного комплекса железа (III). Полученный сорбент применялся для определения содержания Fe(III) методом спектроскопии диффузионного отражения. Линейность градуировочной характеристики наблюдается в диапазоне 1,0–10,0 мг/дм³.

Определение общего железа методом твердофазной спектрофотометрии приведено в работе [56]. Анионообменная смола на основе сополимера стирола с дивинилбензолом, обработанная хиноксалиновым азокрасителем (2,3-дихлор-6-(3-карбокси-2-гидрокси-1-нафтилазо)хиноксалином), применялась в качестве сорбента для концентрирования и определения железа. Линейность градуировочного графика сохраняется в диапазоне концентраций от 1,0 до 20 мкг/дм³. Предел обнаружения составляет 280 нг/дм³ при использовании 0,5 г сорбента. Предложенный метод использован для определения содержания железа в подземных и минеральных водах.

В работе [57] был разработан метод определения следовых количеств железа (II) и железа (III) с помощью твердофазной спектрофотометрии. Он основан на сорбции ионов железа в виде комплекса с 1-(5-бром-2-пиридилазо)-2-нафтол-6-сульфоновой кислотой на анионообменной смоле. Диапазон определения составляет 0–25 мкг для общего железа. Предел обнаружения при анализе из 100 мл образца с использованием 0,5 г сорбента

равен $2,1 \text{ мкг/дм}^3$. Предложенный метод применен для определения железа (II) и железа (III) в природных водах.

Другой синтетический полимерный сорбент на основе полиакрилонитрила, последовательно модифицированный азотосодержащими основаниями и 1-(2-пиридилазо)-2-оксинафтален-3,6-дисульфонатом, может быть использован для концентрирования и определения железа (III) в водных объектах [58]. Определение содержания железа проводилось методом твердофазной спектрофотометрии.

Применение неорганических сорбентов для сорбционно-спектроскопического определения ионов железа в водных объектах не так распространено. Однако существует ряд работ, в которых описаны методы концентрирования железа (III) на различных модификациях оксида кремния (IV).

В работе [59] предложен способ определения общего и трехвалентного железа методом твердофазной спектрофотометрии. В качестве сорбента для концентрирования и определения железа использовался мезопористый кремнезем, модифицированный дефероксамином в виде самоформирующегося монослоя. Линейность градуировочного графика сохраняется до концентрации $10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ ($5,6 \text{ мг/дм}^3$), после чего наблюдается отклонение от закона Бугера-Ламберта-Бера. Показана возможность использования разработанного метода в объектах окружающей среды и биологических образцах.

Определение железа (III) методом спектроскопии диффузионного отражения представлено в работе [60]. В качестве сорбента использовался силикагель, обработанный четвертичной аммониевой солью. Пределы обнаружения Fe(III) составил 2 мкг/дм^3 . Разработанный метод предложен для определения железа (III) в природной воде.

Силикагель, последовательно модифицированный полигексаметиленгуанидином и тайроном (моногидрат динатриевой соли 4,5-дигидроксibenзол-1,3-дисульфокислоты), предложен для сорбционного

разделения и определения Fe(III) и Fe(II) в природных и сточных водах [61]. Определение содержания железа проводилось методом спектроскопии диффузионного отражения. Линейность градуировочного графика сохраняется до концентрации 20 мкг на 0,1 г сорбента. Предел обнаружения составил 0,05 мкг на 0,1 г сорбента.

Определение трехвалентного железа в водных объектах представлено в работе [62]. Для концентрирования железа использовались мембраны из октадецилсиликагеля, обработанные N-бензоил-N-фенилгидроксиламином. Десорбированный раствор анализировался спектрофотометрическим методом. Предел обнаружения железа (III) составил 2,5 мкг/дм³.

Выводы по литературному обзору

Мониторинг содержания железа в природных водах особенно актуален для территории Западной Сибири, в том числе Томской области. Подземные воды этого региона насыщены железом, однако именно они в большинстве своем используются для питьевого водоснабжения.

Для определения концентраций трехвалентного железа в природных водах применяются различные методы – титриметрические, электрохимические и спектральные. В лабораторном анализе наибольшее распространение получил спектрофотометрический метод, который отличает использование доступных реагентов, низкая стоимость оборудования, широкий диапазон определяемых концентраций и экспрессность анализа. Использование предварительного концентрирования определяемого компонента на сорбенте с последующим его определением одним из методов твердофазной спектроскопии позволяет увеличить чувствительность методики анализа.

В сорбционно-спектроскопическом анализе в основном применяются такие неорганические сорбенты, как силикагели, оксиды алюминия, циркония и титана. В качестве органических сорбентов используются целлюлоза, ионообменники на основе стирола с дивинилбензолом, а также

пенополиуретаны. Исследуя различные комбинации органических или неорганических сорбентов с органическими реагентами, возможно создание специфичных индикаторов для селективного, точного и быстрого определения различных компонентов в водных объектах, в том числе и ионов железа. Возможности сорбционно-спектроскопического метода позволяют разрабатывать различные тест-методы определения трехвалентного железа, которые могут быть использованы как в лабораторном анализе, так и в полевых условиях.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика сорбции и определения концентрации ионов железа (III) на силикагеле

2.1.1. Реагенты и растворы

В качестве сорбента для концентрирования определяемого компонента использовались пластинки для тонкослойной хроматографии фирмы Sorbfil (силикагель, нанесенный на полиэтилентерефталатную основу в виде слоя толщиной 90–120 мкм и закрепленный специальным связующим – силоксаном). Силикагель удобен в работе из-за отсутствия набухания и собственной окраски. Также он обладает высокой химической и механической устойчивостью и, что немало важно, высокой удельной поверхностью. Пластины обладают устойчивостью к воздействию кислой среды, однако при $\text{pH} = 10$ наблюдается отделение слоя сорбента от полимерной основы.

В качестве реагента, образующего окрашенные комплексы с ионом железа (III), применяется 7-иодо-8-оксихинолин-5-сульфоновая кислота (феррон). Несмотря на то, что этот реагент взаимодействует со многими двух- и трехвалентными элементами, только ион железа (III) в слабокислой среде образует с ферроном растворимый в воде комплекс зеленого цвета [63].

Реакция комплексообразования представлена на рисунке 2.1.

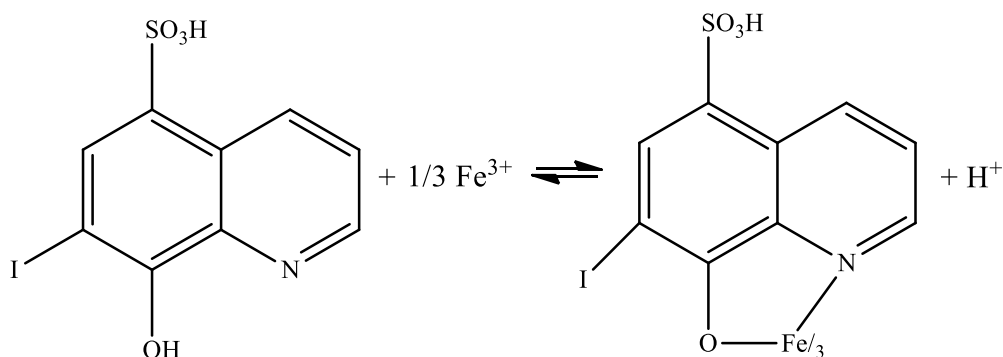


Рисунок 2.1 – Реакция образования комплекса железа (III) с ферроном [64]

Молярный коэффициент поглощения комплекса равен $4,0 \cdot 10^3$ при 610 нм [24].

Закрепление феррона непосредственно на поверхности сорбента из водного раствора затруднено вследствие взаимного отталкивания сульфогрупп реагента и поверхности гидроксильных групп. Для решения этой проблемы поверхность пластинок предварительно обрабатывается полигексаметиленгуанидин гидрохлоридом (ПГМГ-ГХ). Закрепление ПГМГ-ГХ на поверхности силикагеля происходит за счет образования водородных связей между аминогруппами ПГМГ-ГХ и гидроксильными группами сорбента. Закрепление феррона обеспечивается за счет электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными сульфогруппами реагента и свободными аминогруппами ПГМГ-ГХ [37]. Схема реагентов, последовательно закрепленных на сорбенте, приведена на рисунке 2.2.

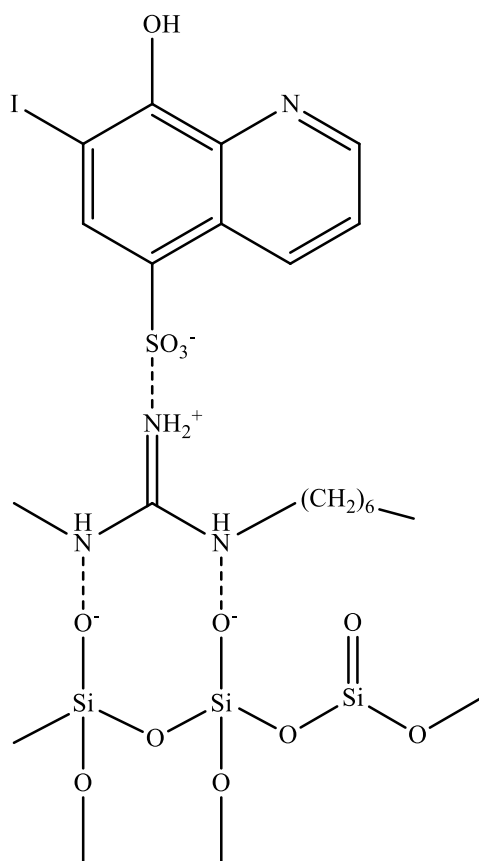


Рисунок 2.2 – Схема закрепления ПГМГ-ГХ и феррона на силикагеле

В качестве модификаторов поверхности использовались:

- 5 %-й раствор ПГМГ-ГХ, приготовленный растворением 5 г ПГМГ-ГХ в 100 см³ дистиллированной воды;

- раствор феррона с концентрацией 10^{-3} моль/дм³, приготовленный растворением 0,3511 г реагента в буферном растворе с рН = 3,56 в колбе объемом 1 дм³.

Стандартный раствор железа (III) с концентрацией 100 мг/дм³ приготовлен растворением навески железоаммонийных квасцов по методике [65]. Анализируемые растворы были приготовлены путем последовательного разведения основного стандартного раствора. В результате были получены градуировочные растворы с концентрациями ионов железа (III) 0,2; 0,5; 1; 2; 5; 10 и 20 мг/дм³.

2.1.2. Модификация поверхности сорбента

По данным работы [66], наибольшая степень извлечения ПГМГ-ГХ силикагелем наблюдается при рН < 2 и рН > 8. Поскольку в щелочной среде происходит разрушение хроматографических пластинок, сорбцию ПГМГ-ГХ следует проводить в сильноокислой среде.

Пластины размером 3×1 см предварительно вымачиваются в воде для равномерного нанесения реагентов. Далее пластины обрабатываются 7 % раствором соляной кислоты (5 мл) в пробирках при перемешивании в течение 5 минут. Пластины промываются дистиллированной водой и помещаются в 5 %-й раствор ПГМГ-ГХ (5 мл) на 10 минут при перемешивании. После этого промытые дистиллированной водой пластины обрабатываются раствором феррона с концентрацией 10^{-3} моль/дм³ (5 мл) в течение 10 минут при перемешивании. Модифицированные пластины (рисунок 2.3) высушиваются при комнатной температуре в течение 24 часов или используются непосредственно после обработки.

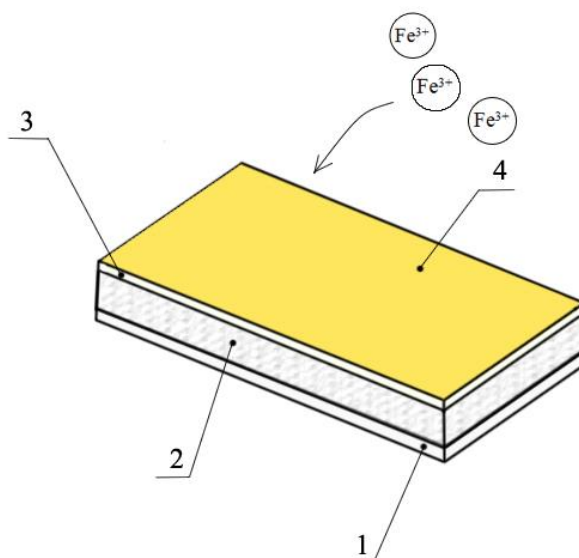


Рисунок 2.3 – Схема модифицированной пластинки; 1 – полиэтилентерефталатная основа; 2 – силикагель; 3 – ПГМГ-ГХ; 4 – феррон

2.1.3. Методика сорбции ионов железа (III)

Сорбция железа (III) проводилась в статическом режиме. В пробирку вводится 6 мл градуировочного раствора с необходимой концентрацией ионов железа (III). Далее в пробирку помещается модифицированная пластинка на 20 минут при перемешивании. Обработанные пластинки высушиваются при комнатной температуре, после чего проводится измерение коэффициента диффузионного отражения.

2.2. Методика сорбции и определения концентрации ионов железа (III) на целлюлозном сорбенте

2.2.1. Реагенты и растворы

В качестве сорбента для концентрирования определяемого компонента был выбран мелкопористый фильтр «Синяя лента», который имеет высокую плотность. Целлюлозный сорбент характеризуется отсутствием собственной окраски и набухания. Он обладает химической и механической устойчивостью, а также высокой удельной поверхностью. Целлюлозный сорбент устойчив к воздействию как сильноокислой, так и сильнощелочной среды.

В качестве модификаторов поверхности целлюлозы использовались:

- 5 %-й раствор ПГМГ-ГХ;
- раствор феррона с концентрацией 10^{-3} моль/дм³.

Сорбция ПГМГ-ГХ на поверхности целлюлозы происходит преимущественно за счет образования водородных связей между ее гидроксильными группами и аминогруппами полимера [67]. Закрепление феррона обеспечивается за счет электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными сульфогруппами реагента и свободными аминогруппами ПГМГ-ГХ.

Схема реагентов, последовательно закрепленных на сорбенте, приведена на рисунке 2.4.

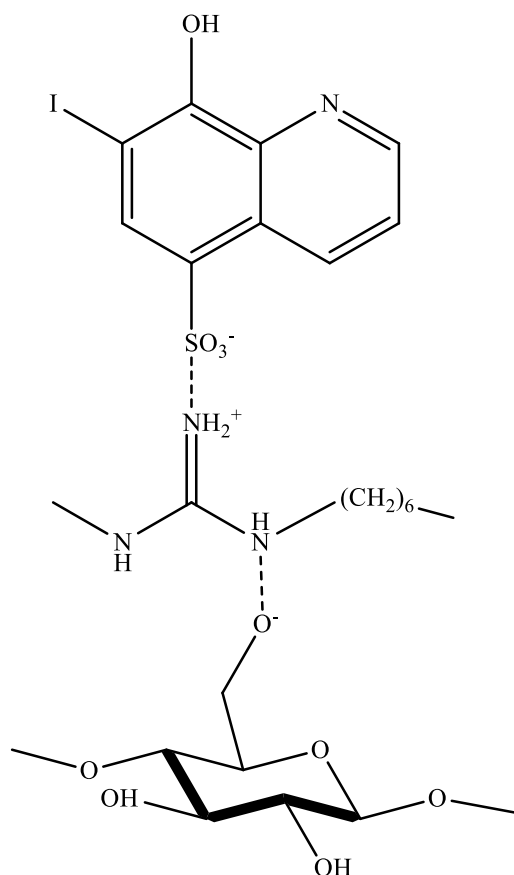


Рисунок 2.4 – Схема закрепления ПГМГ-ГХ и феррона на целлюлозе

Стандартный раствор железа (III) с концентрацией 100 мг/дм³ приготовлен растворением навески железоаммонийных квасцов по методике [65]. Анализируемые растворы были приготовлены путем последовательного разведения основного стандартного раствора. В

результате были получены градуировочные растворы с концентрациями ионов железа (III) 0,2; 0,5; 1; 2; 5; 10 и 20 мг/дм³.

2.2.2. Модификация поверхности сорбента

По данным работы [66], наибольшая степень извлечения ПГМГ-ГХ целлюлозой наблюдается при pH = 6–9. Из этого следует, что сорбцию ПГМГ-ГХ на целлюлозе следует проводить в слабощелочной среде.

Пластинки размером 3×1 см обрабатываются 0,1 % раствором гидроксида натрия (pH = 8) в стаканчике при перемешивании в течение 10 минут. После промывания дистиллированной водой пластинки помещаются в 5%-й раствор ПГМГ-ГХ на 10 минут при перемешивании. Далее промытые дистиллированной водой пластики обрабатываются раствором феррона с концентрацией 10⁻³ моль/дм³ в течение 10 минут при перемешивании. Модифицированные пластинки (рисунок 2.5) высушиваются при комнатной температуре в течение 24 часов или используются непосредственно после обработки.

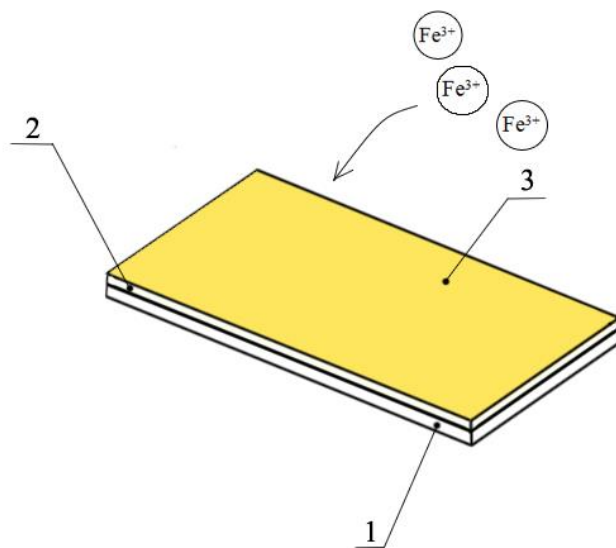


Рисунок 2.5 – Схема модифицированной пластинки; 1 – целлюлоза; 2 – ПГМГ-ГХ; 3 – феррон

2.2.3. Методика сорбции ионов железа (III)

Сорбция железа (III) проводилась в статическом режиме. В стаканчик вносится 10 мл градуировочного раствора с необходимой концентрацией

ионов железа (III). Далее в пробирку помещается модифицированная пластинка на 20 минут при перемешивании. Обработанные пластинки высушиваются при комнатной температуре, после чего проводится измерение коэффициента диффузионного отражения.

2.3. Измерительные устройства

Для измерения коэффициента диффузионного отражения использовался спектрофотометр Evolution 201 с двухлучевой оптической схемой. Источником излучения в приборе служит ксеноновая лампа, в качестве детектора используется фотодиод. Спектральный диапазон прибора составляет 190–1100 нм. Измерения проводятся с помощью специальной приставки диффузионного отражения, входящей в комплект прибора.

Для измерения оптической плотности использовался спектрофотометр Cary 60 с двухлучевой оптической схемой. Источником излучения в приборе служит ксеноновая лампа, в качестве детектора используется кремниевый диод. Спектральный диапазон прибора составляет 190–1100 нм.

2.4. Математическая обработка результатов измерений

Математическая обработка аналитического сигнала на спектрах отражения проводилась с помощью программы Statistica. Область аналитического сигнала (550–650 нм) сглаживалась в модуле General linear models – Polynomial regression. По полученному эмпирическому уравнению определялся коэффициент отражения для необходимой длины волны.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе были исследованы модификации двух сорбентов – неорганического (силикагеля) и органического (целлюлозы). Выбор этих сорбентов обусловлен их высокой химической и механической устойчивостью, доступностью и низкой стоимостью. Силикагель, исследуемый в работе, был нанесен на полимерную основу и закреплен силоксаном (пластинки для тонкослойной хроматографии). Целлюлозный сорбент использовался в виде фильтровальной бумаги.

В начале исследования был получен спектр отражения исследуемого сенсора на основе хроматографических пластинок. На рисунке 3.1 представлен спектр отражения поверхностного комплекса железа (III) с ферроном, полученный для сенсора, обработанного раствором железа с концентрацией 100 мг/дм³.

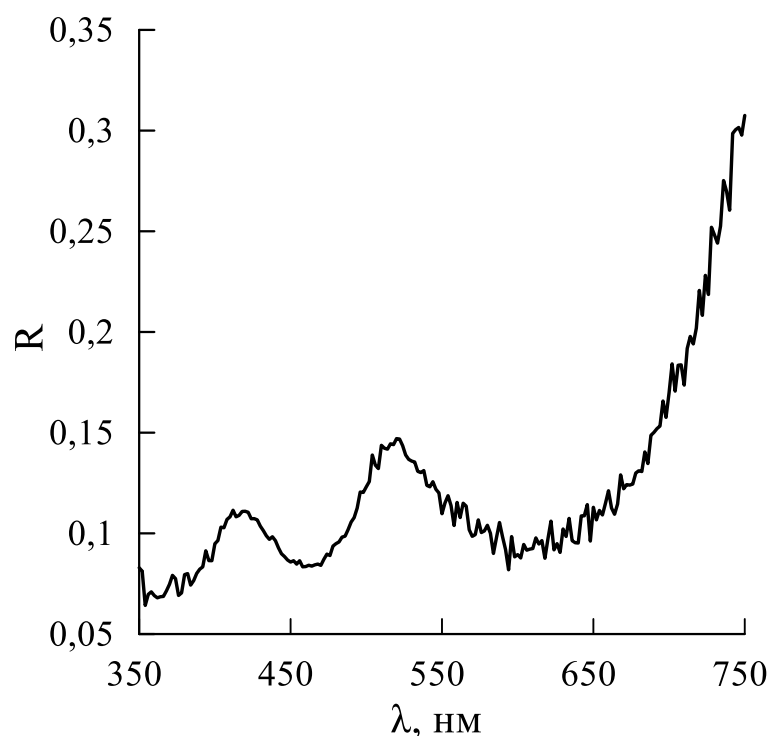


Рисунок 3.1 – Спектр отражения комплекса железа (III) с ферроном на поверхности силикагеля

Как видно из рисунка 3.1, в спектре имеется два минимума отражения при длинах волн 458 нм и 610 нм. По аналитическим причинам в

классической спектрофотометрии используется пик при длине волны 610 нм. Аналогичная длина волны была выбрана для проведения измерений в данном исследовании. Однако пик отражения на длине волны 610 нм содержит шум, связанный с неоднородностью поверхности пластинки. Чтобы использовать пик для определения коэффициента отражения при количественном определении железа (III), необходимо применить дополнительную математическую обработку полученного сигнала: сглаживание и аппроксимацию пика с помощью эмпирического уравнения.

В работе определено необходимое время контакта пластинок с растворами железа (III) различной концентрации. Пластины, обработанные ПГМГ-ГХ и ферроном, помещали в растворы Fe^{3+} при различных начальных концентрациях железа (III): 1, 2, 5, 10, 20 мг/дм³ на 40 мин для изучения кинетики сорбции.

На рисунке 3.2 показана кривая сорбции при начальной концентрации железа 5 мг/дм³. Для концентраций 1 и 2 мг/дм³ наблюдается аналогичная форма сорбционных кривых. При начальной концентрации железа 10 и 20 мг/дм³ происходит быстрое истощение раствора до 5 мг/дм³, после чего значение концентрации остается постоянным в течение последующего времени сорбции. Таким образом, при начальной концентрации железа (III) выше 5 мг/дм³ не наблюдается корреляции между начальным значением концентрации железа в растворе и на сенсоре.

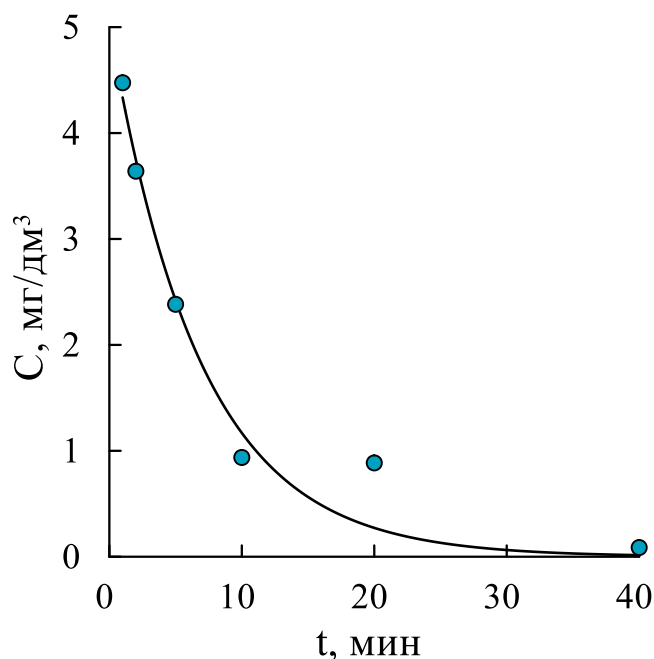


Рисунок 3.2 – Зависимость концентрации железа (III) в растворе от времени сорбции на силикагеле; начальная концентрация железа (III) 5 мг/дм³

Полученные кривые сорбции при начальных концентрациях железа 1, 2 и 5 мг/дм³ были аппроксимированы уравнением кинетики первого порядка (формула 3.1).

$$C = k_1 \cdot e^{-k_2 t}, \quad (3.1)$$

C – концентрация ионов железа в растворе, мг/дм³;

k_1 – начальная концентрация ионов железа в растворе, мг/дм³;

k_2 – константа скорости реакции, 1/мин;

t – время, мин.

Результаты статистической обработки представлены в таблице 3.1. Как видно из таблицы, удовлетворительные значения коэффициентов корреляции подтверждают гипотезу первого порядка кинетического уравнения. Для достижения равновесия и равномерного окрашивания пластин требуется в среднем 20 минут.

Таблица 3.1 – Статистическая обработка кинетических уравнений

Начальная концентрация железа (III), мг/дм³	Коэффициент	Оценка коэффициентов уравнения	Стандартная ошибка	Достигнутый уровень значимости	Коэффициент корреляции
1	k_1	0,9	0,1	0,00372	0,945
	k_2	0,04	0,01	0,0471	

Продолжение таблицы 3.1

2	k_1	1,9	0,2	0,000233	0,955
	k_2	0,04	0,01	0,0146	
5	k_1	5,0	0,4	0,000325	0,981
	k_2	0,15	0,03	0,00639	

Проведено определение константы равновесия реакции взаимодействия феррона с поверхностью пластинок, обработанных ПГМГ-ГХ, и сорбционной емкости исследуемого сенсора. В таблице 3.2 приведено определение константы равновесия реакции взаимодействия феррона с поверхностью силикагеля, обработанного ПГМГ-ГХ.

Таблица 3.2 – Определение константы равновесия

Реакция	$\Phi + S \rightleftharpoons \Phi S$		
Начальный момент времени	C_0	n_s	0
Момент равновесия	$C_0 - C'$	$(n_s/h) - C'$	C'

Φ – феррон;

S – поверхность сорбента;

C_0 – начальная концентрация феррона, моль/дм³;

n_s – сорбционная емкость по отношению к реагенту, моль/дм²;

$\frac{n_s}{h} = n'_s$ – объемная сорбционная емкость, моль/дм³;

h – толщина слоя сорбента, $1,05 \cdot 10^{-3}$ дм.

C' – концентрация адсорбированного феррона, моль/дм³.

Тогда константа равновесия будет рассчитываться по формуле 3.2:

$$K = \frac{c'}{(C_0 - c') \cdot (\frac{n_s}{h} - c')} = \frac{c'}{C_1 \cdot (n'_s - c')} \quad (3.2)$$

где C_1 – конечная концентрация феррона в растворе, моль/дм³;

Для определения константы равновесия в 10 пробирок вносили по 5 мл градуировочных растворов феррона. Далее в 5 пробирок помещались пластинки, модифицированные ПГМГ-ГХ, которые оставляли в растворах на 24 часа. После этого в каждую из 10 пробирок вводили по 500 мкл раствора железа (III) с концентрацией 0,1 моль/дм³. По измерению оптической

плотности растворов без пластинок был построен градуировочный график, из которого определяется концентрация феррона в пробирках с пластинками.

На рисунке 3.3 представлен график зависимости оптической плотности градуировочных растворов от концентрации феррона.

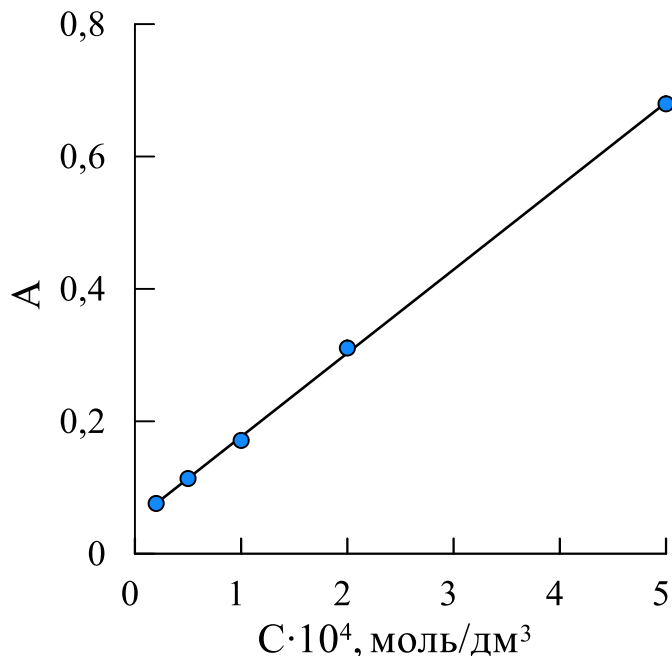


Рисунок 3.3 – Градуировочный график феррона

Зависимость описывается уравнением:

$$A = 1261,1 \cdot C_{\text{Феррон}} + 0,0509$$

Коэффициент корреляции равен 0,9998.

По градуировочному графику были рассчитаны неизвестные концентрации феррона в растворах после сорбции. Данные представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Определение конечных концентраций феррона

Начальная концентрация феррона, $\cdot 10^4$ моль/дм ³	Конечная концентрация феррона, $\cdot 10^4$ моль/дм ³
0,2	0,0633
0,5	0,257
1	0,658
2	1,13
5	2,84

Из формулы 3.2 выводится зависимость концентрации феррона в растворе после сорбции от концентрации адсорбированного феррона. Зависимость выражается формулой 3.3.

$$\frac{1}{C_1} = \frac{1}{C'} \cdot n'_s \cdot K - K \quad (3.3)$$

График этой зависимости приведен на рисунке 3.4.

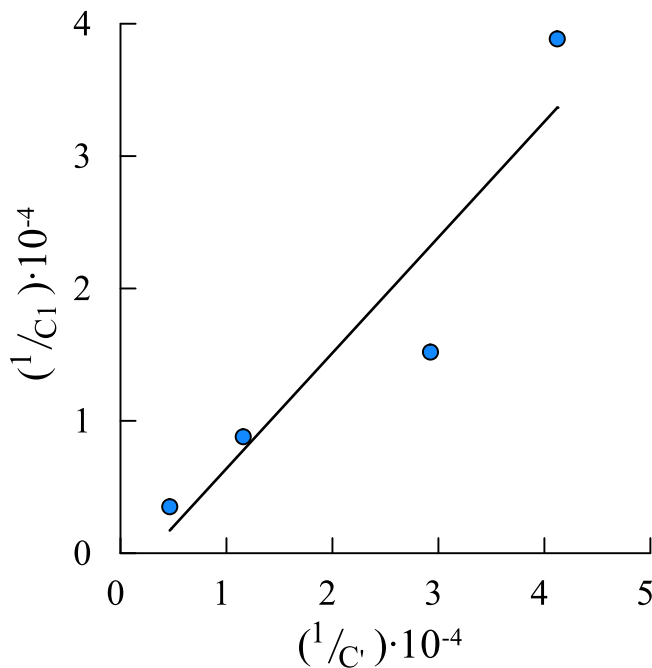


Рисунок 3.4 – Графическое определение константы равновесия

Зависимость описывается уравнением:

$$1/C_1 = 0,874 \cdot (1/C') - 0,2343$$

Коэффициент корреляции равен 0,9322.

Из уравнения зависимости определяется константа равновесия, ее значение составляет 2343. Сорбционная емкость пластинок равна $3,92 \cdot 10^{-9}$ моль/см².

Несмотря на то, что величина сорбционной емкости достаточно низкая, это значение говорит о том, что часть реагента закрепляется на сорбенте. Еще одной причиной низкой сорбционной емкости следует считать малую площадь пластинки и малое количество сорбента на ней. Значение константы равновесия указывает на межмолекулярное взаимодействие между ПГМГ-ГХ и ферроном.

В работе были получены градуировочные характеристики для концентраций железа (III) от 0,2 до 5 мг/дм³ с использованием методов твердофазной спектрофотометрии и спектрофотометрии растворов.

Градуировочные графики приведены на рисунке 3.5. Соответствующие коэффициенты корреляции (в диапазоне 0,967–0,996) указывают на линейность градуировочных характеристик во всем исследуемом диапазоне концентраций (таблица 3.4).

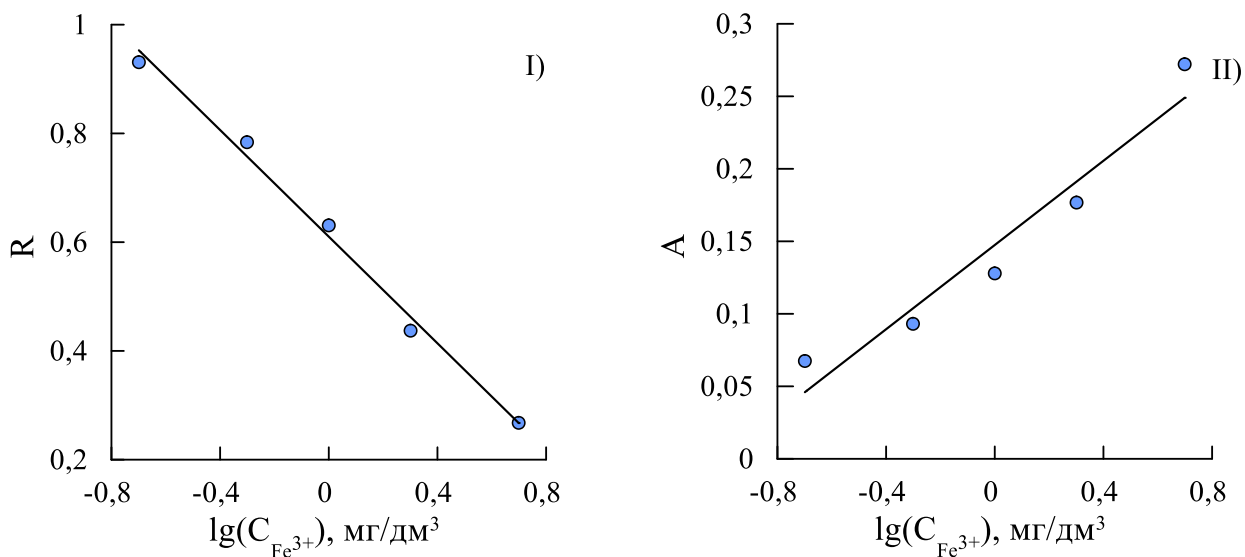


Рисунок 3.5 – Градуировочные графики; I) – твердофазная спектрофотометрия, II) – спектрофотометрия растворов

Таблица 3.4 – Статистическая обработка зависимостей градуировочных графиков

Коэффициент	Оценка коэффициентов уравнения	Стандартная ошибка	Достигнутый уровень значимости	Коэффициент корреляции
Спектрофотометрия растворов				
Свободный коэффициент	0,15	0,01	0,000818	0,967
Угловой коэффициент	0,15	0,02	0,00722	
Твердофазная спектрофотометрия				
Свободный коэффициент	0,61	0,01	0,000018	0,996
Угловой коэффициент	−0,49	0,03	0,000302	

Разработанный метод был применен для определения содержания Fe(III) в подземных водах Томской области (таблица 3.5). Результаты измерения концентраций железа (III), определенные с помощью

твердофазного сенсора, хорошо согласуются со значениями, полученными методом спектрофотометрии в растворах.

Таблица 3.5 – Определение концентрации железа (III) в подземных водах Томской области

Образец подземной воды	$C_{\text{Fe(III)}}, \text{мг/дм}^3$	
	Спектрофотометрия в растворах*	Твердофазная спектрофотометрия*
1	$0,61 \pm 0,03$	$1,1 \pm 0,2$
2	$2,8 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,3$
3	$1,5 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$

*Результаты представлены как среднее из трех измерений \pm С.О.

Целлюлозный сорбент, модифицированный ПГМГ-ГХ и ферроном, также показал хорошие результаты в качестве твердофазного сенсора.

На рисунке 3.6 представлены спектры феррона, полученные для растворов реагента различной концентрации, а также на целлюлозе, предварительно обработанной ПГМГ-ГХ.

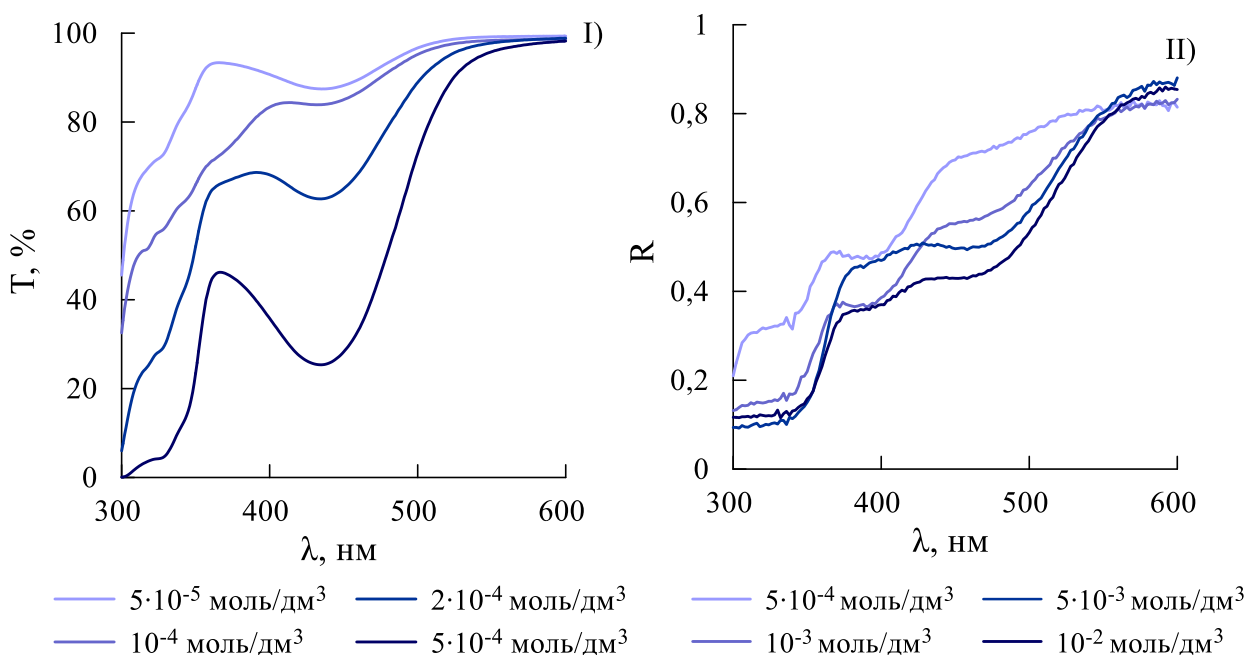


Рисунок 3.6 – Спектр феррона: I) – в растворе, II) – на целлюлозе, предварительно обработанной ПГМГ-ГХ

Как видно из рисунка 3.6, в спектре пропускания феррона имеется минимум при длине волны 434 нм. На спектре отражения этот пик смещен в длинноволновую область и наблюдается при 458 нм. Причина этого

батохромного сдвига заключается в том, что на целлюлозе феррон находится в связанном состоянии с ПГМГ-ГХ.

На рисунке 3.7 представлен спектр отражения поверхностного комплекса железа (III) с ферроном, полученный для сенсора на основе целлюлозы, обработанного раствором железа с концентрацией 5 мг/дм³.

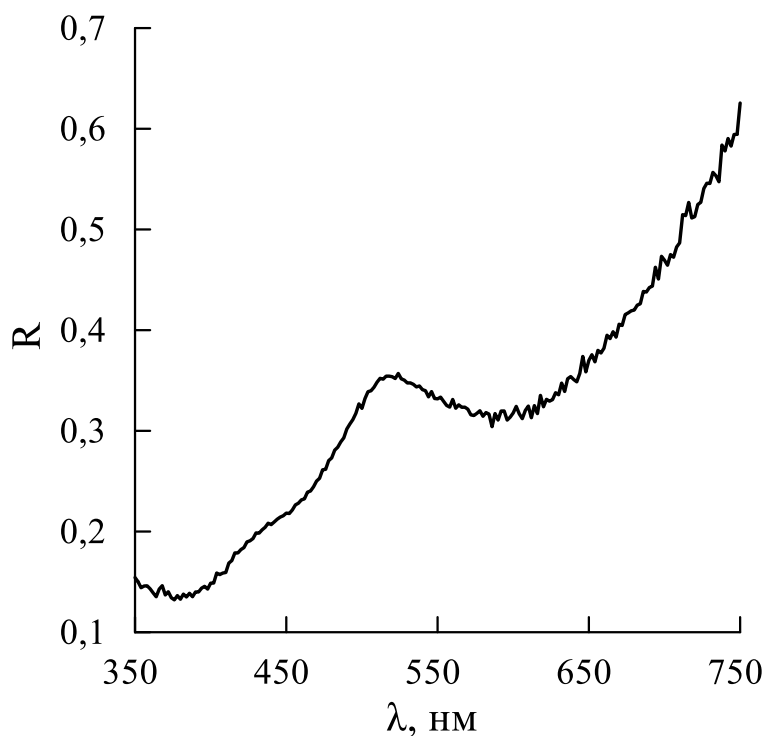


Рисунок 3.7 – Спектр отражения комплекса железа (III) с ферроном на поверхности целлюлозы

В спектре имеется два минимума отражения при длинах волн 380 нм и 610 нм. Пик, наблюдаемый при 458 нм на спектре отражения на рисунке 3.1, здесь не выражен. Неоднородность поверхности целлюлозы так же, как и на силикагеле, сказывается на аналитическом сигнале, поэтому для корректных измерений необходимо применить дополнительную математическую обработку полученного сигнала.

Получены градуировочные характеристики для концентраций железа (III) от 0,1 до 0,5 мг/дм³ и от 0,5 до 6 мг/дм³ с использованием твердофазного сенсора на основе целлюлозы. Градуировочные графики приведены на рисунке 3.8. Соответствующие коэффициенты корреляции (в

диапазоне 0,985–0,992) указывают на линейность градуировочных характеристик во всем исследуемом диапазоне концентраций (таблица 3.6).

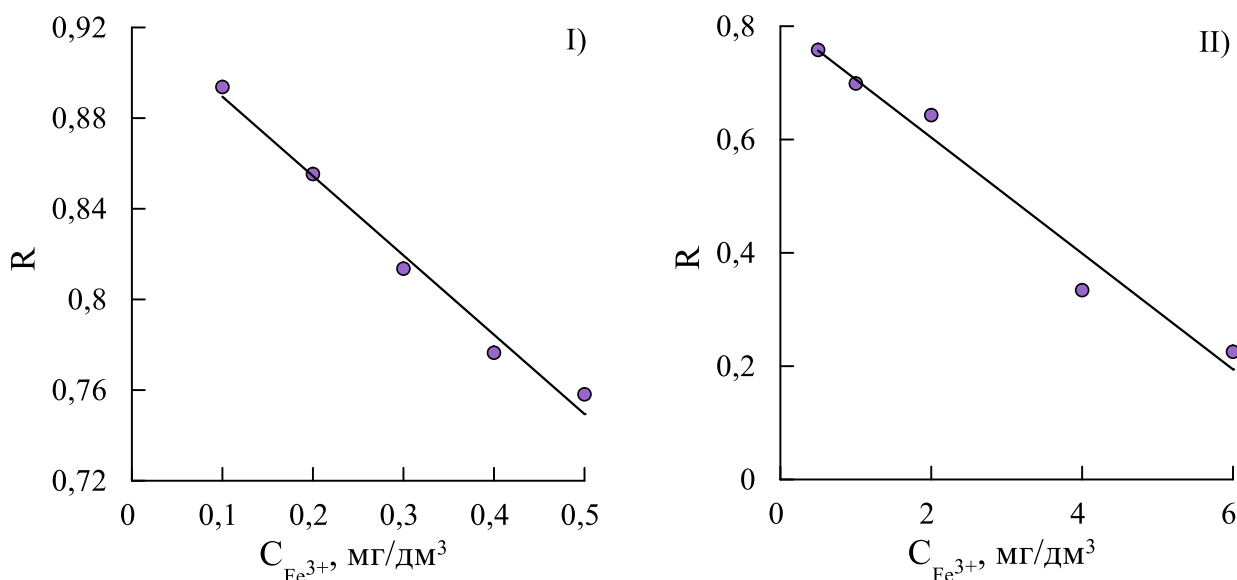


Рисунок 3.8 – Градуировочные графики; I) – диапазон концентраций железа 0,1–0,5 мг/дм³, II) – диапазон концентраций железа 0,5–6 мг/дм³

Таблица 3.6 – Статистическая обработка зависимостей градуировочных графиков

Коэффициент	Оценка коэффициентов уравнения	Стандартная ошибка	Достигнутый уровень значимости	Коэффициент корреляции
Градуировка I				
Свободный коэффициент	0,92	0,008	0,000002	0,992
Угловой коэффициент	−0,35	0,02	0,000821	
Градуировка II				
Свободный коэффициент	0,81	0,04	0,000182	0,985
Угловой коэффициент	-0,10	0,01	0,00225	

Таким образом, сорбенты на основе силикагеля и целлюлозы, модифицированные ПГМГ-ГХ и ферроном, можно считать подходящими материалами для создания твердофазных сенсоров, предназначенных для экспрессного анализа водных объектов на содержание железа (III).

4. КОНЦЕПЦИЯ СТАРТАП-ПРОЕКТА

4.1. Описание продукта как результата НИР

Высокое содержание ионов железа в подземных водах Томской области обуславливает необходимость постоянного мониторинга концентраций Fe(III) около скважин по добыче воды. Однако большинство существующих методов анализа не обладают достаточной экспрессностью и простотой, что позволяло бы быстро и достоверно определять концентрации железа в полевых условиях.

Для целей экспресс контроля железа в объектах окружающей среды необходима разработка сенсора, обладающего низкой стоимостью, мобильностью, экспрессностью, низким пределом обнаружения и не требующего предварительной пробоподготовки.

В данной работе предложен твердофазный сенсор, отвечающий описанным выше условиям. Сенсор представляет собой пластинку на основе целлюлозы или силикагеля, обработанную специальными реагентами. При погружении в исследуемый образец воды пластинка дает характерное окрашивание, интенсивность которого зависит от концентрации определяемого иона. Определение концентрации железа (III) проводится с использованием специального портативного устройства, позволяющего измерять коэффициент диффузионного отражения.

4.2. Анализ современного состояния и перспектив развития отрасли

Согласно данным общероссийского классификатора видов экономической деятельности (ОКВЭД), предлагаемая разработка относится к отраслям 26.51.6 (Производство прочих приборов, датчиков, аппаратуры и инструментов для измерения, контроля и испытаний) и 71.12.53 (Деятельность по мониторингу загрязнения окружающей среды для физических и юридических лиц) [68]. По данным общероссийского

классификатора продукции по видам экономической деятельности, разрабатываемый сенсор относится к классу 20.59.52.192 – Индикаторы [69].

Анализ современного состояния отрасли был проведен на основании данных и материалов Федеральной службы государственной статистики.

На рисунках 4.1 и 4.2 приведены гистограммы, отражающие затраты (в рублях) на охрану окружающей среды, включая оплату услуг природоохранного назначения в Российской Федерации и Томской области.

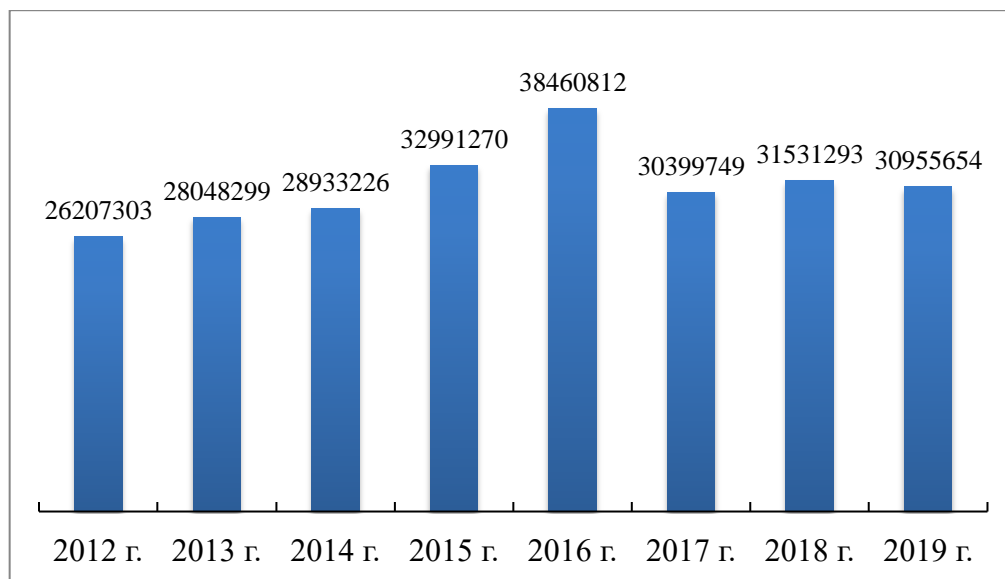


Рисунок 4.1 – Затраты (в рублях) на охрану окружающей среды в Российской Федерации [70]

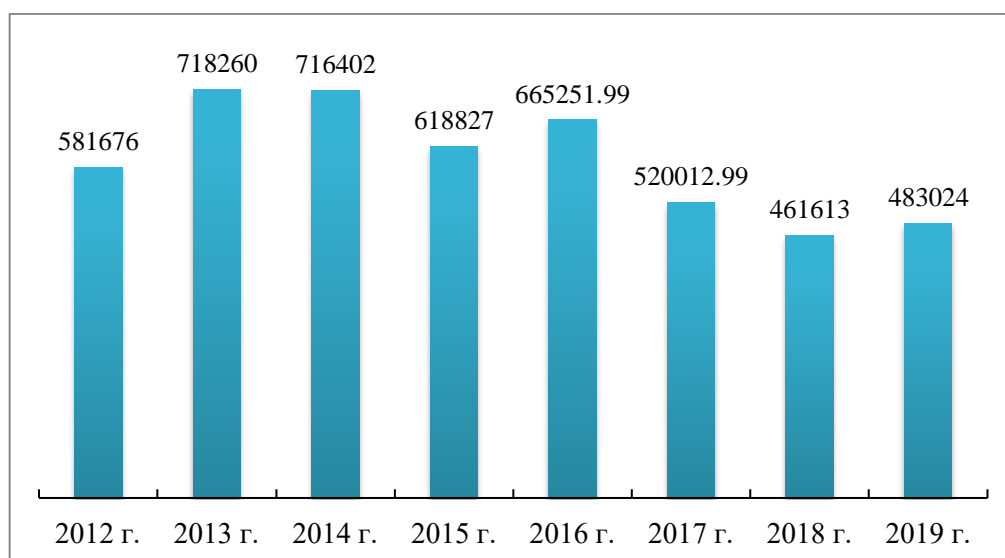


Рисунок 4.2 – Затраты (в рублях) на охрану окружающей среды в Томской области [70]

Как видно из графиков, с 2012 до 2016 года наблюдается тенденция к росту затрат на охрану окружающей среды как по Томской области, так и по всей стране. С 2016 по 2019 год замечен небольшой спад затрат, однако эти показатели все равно остаются достаточно высокими.

На рисунке 4.3 представлены данные об инвестициях в основной капитал, направленные на охрану окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов, выраженные в процентах к 2007 году (в РФ).

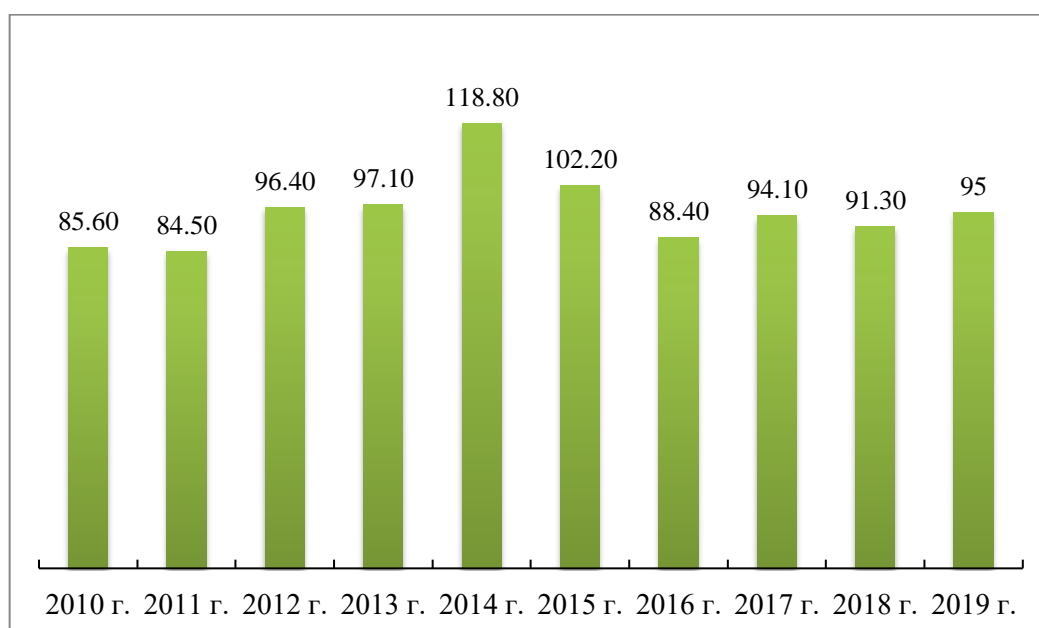


Рисунок 4.3 – Инвестиции в основной капитал, направленные на охрану окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов, в % к 2007 году [70]

Эти данные также указывают на тенденцию к развитию данной отрасли.

На рисунке 4.4 представлены индексы производства контрольно-измерительных и навигационных приборов и аппаратов в Российской Федерации и Томской области (в соотношении к соответствующему периоду предыдущего года).

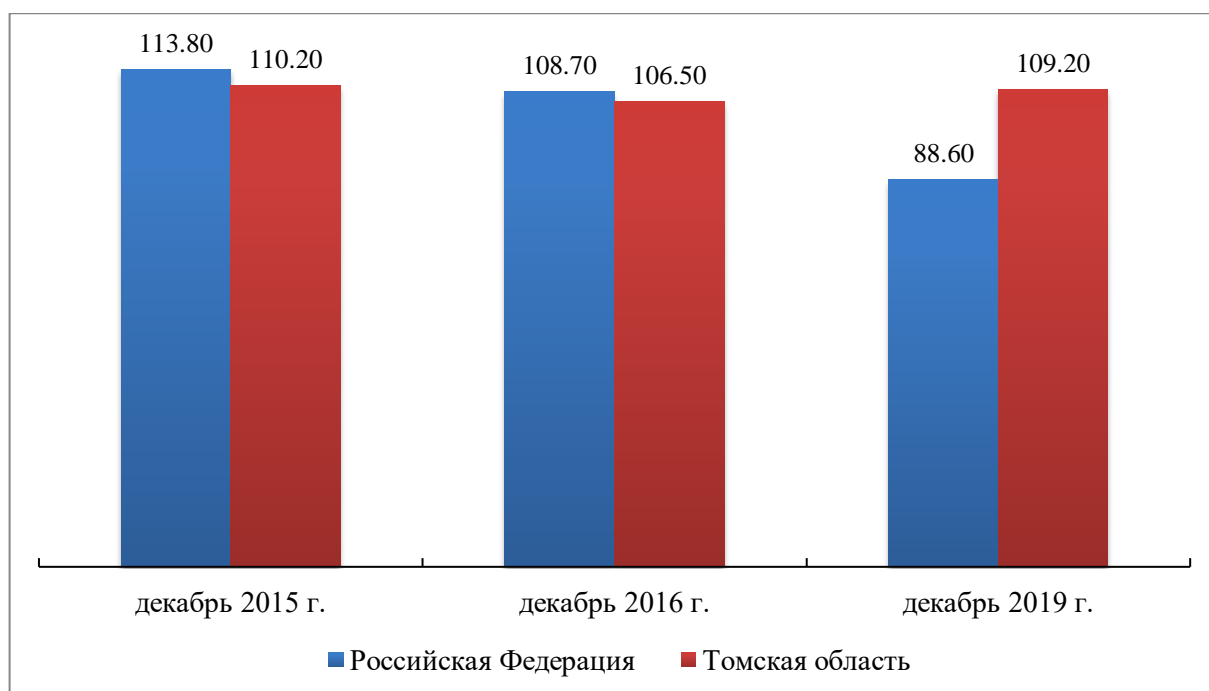


Рисунок 4.4 – Индексы производства контрольно-измерительных и навигационных приборов и аппаратов [70]

Как видно из графика, к концу 2019 года заметен рост производства данной продукции в Томской области, но спад в России в целом. Эти данные позволяют предположить, что для нашего региона подобные товары имеют высокий спрос, а также возможно производится их поставка в другие регионы страны.

В целом полученные данные позволяют определить отрасль прилагаемой разработки как растущую и быстро развивающуюся. В нее вкладывают большие средства, как в Томской области, так и во всей стране, а для нашего региона характерно высокое производство товаров из этой отрасли.

К основным игрокам рынка в данной отрасли относятся следующие компании:

CHEMetrics Inc.

Приборостроительная компания, производитель портативных аналитических приборов для экологического контроля и химического анализа воды. В каталоге продукции компании можно найти ампулированные химические реагенты для контроля качества питьевой воды.

С помощью таких тест-наборов можно проводить анализ водных объектов на содержание железа (II) и общего железа [71].

Econix-Expert

Российский производитель приборов и оборудования для электрохимических методов анализа – вольтамперометрии, кулонометрии, амперометрии, полярографии, измерения pH, концентрации ионов, электропроводности растворов и содержания солей, приборов для контроля качества питьевой воды, анализа воды и определения жесткости воды. В продукции компании имеется тест-комплект реагентов для экспресс-анализа воды, в том числе на содержание двухвалентного, трехвалентного и общего железа [72].

Nach Company

Приборостроительная компания, которая производит контрольно-измерительные приборы и аналитическое оборудование для химического анализа и контроля качества питьевой и природной воды, анализа сточных вод. Производит ампулированные реактивы и портативные тест-наборы для определения ионов железа в водных объектах в полевых условиях [73].

Kittiwake Developments Ltd.

Производитель тест-наборов для контроля качества жидкого топлива и смазочных масел в полевых условиях, тест-наборов для контроля качества воды и химического анализа воды в полевых условиях, микробиологического контроля, оборудования для отбора проб. В каталоге продукции компании есть портативный цифровой фотометр для контроля качества питьевой воды и химического анализа воды в полевых условиях с использованием экспресс-тестов для анализа и контроля качества воды по 50 параметрам, включая железо [74].

LaMotte Company

Приборостроительная компания, производитель портативного и лабораторного оборудования для анализа воды, контроля качества питьевой воды, анализа сточных вод. Производитель и поставщик химических

реактивов, тест-наборов (экспресс-тестов) и буферных растворов для анализа воды, контроля качества питьевой воды, анализа сточных вод. Компания производит специальные тест-полоски для качественного и количественного определения ионов железа [75].

MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG

Немецкая компания, один из самых известных в мире производителей хроматографических материалов. Производит также экспресс-тесты для контроля качества воды, реактивы, микробиологические экспресс-тесты, тест-наборы для фотометрического анализа воды, в том числе и на определение содержания железа [76, 77].

Palintest Ltd.

Приборостроительная компания, производит фотометры, компараторы, тест-наборы и реактивы для анализа питьевой воды, экологического контроля чистоты природной воды, контроля качества воды в плавательном бассейне. В каталоге компании есть много вариантов тест-наборов для определения концентраций железа в водных объектах [78].

Merck

Немецкая компания, занимающаяся производством товаров в сферах здравоохранения и высокотехнологичных материалов. Занимается производством реагентов, приборов и оборудования для лабораторий. В каталоге продукции компании можно найти тест-полоски для определения ионов железа (II) в объектах окружающей среды и пищевых продуктах [79].

Анализ рынка и ключевых игроков позволяет сделать вывод, что большинство компаний в этой отрасли относятся к зарубежным. С одной стороны, это является плюсом нашей разработки, поскольку есть возможность предлагать товар лучшего качества и по более низкой цене. С другой стороны, необходимо провести расчет емкости российского рынка, чтобы оценить охват наших потенциальных покупателей и целесообразность вывода разрабатываемого сенсора на российский рынок.

4.3. Объем и емкость рынка

Согласно данным института SDI (Калифорния, США), общий объем мирового рынка аналитического оборудования составляет не более 50 млрд. долларов. Рынок Европы составляет около трети мирового. Относительно России достоверных данных нет, но по косвенным данным объем рынка РФ оценивается в 2–3 % от мирового. Количество производителей аналитического оборудования в мире немногим более 1000. Из них менее 10 владеют третью рынка, менее 50 – второй третью, а остальные – оставшейся третью [80].

Расчет емкости российского рынка проводится исходя из того, что основными потребителями создаваемого сенсора будут мобильные лаборатории экологического мониторинга и физические лица, использующие подземные и артезианские воды для хозяйственных и питьевых целей.

Численность населения России на 2019 г. в возрастной группе 20–70 и более составляет 146781 тыс. человек [70].

Исходя из результатов анализа опроса ВЦИОМ [81], 12 % респондентов берут воду из природных источников. Качеством воды частично недовольны 35 %, полностью – 21 % респондентов.

Исходя из этого, оценивается количество потребителей (физических лиц) разрабатываемого сенсора:

$$146781 \text{ тыс.} \cdot 0,12 \cdot 0,35 = 6 \text{ 165 тыс. человек.}$$

Рекомендуется проведение анализа качества воды из природных источников два раза в год в межсезонье: весной и осенью.

Таким образом, для проведения анализа воды на содержание железа (III) требуется 12 330 тыс. сенсоров в год для физических лиц.

По данным Федеральной службы по аккредитации, в России действует 101 аккредитованная испытательная лаборатория по направлению деятельности «окружающая среда» [82]. Примем, что анализ воды

проводиться каждой лабораторией 4 раза в год (поквартально) на 100 объектах.

Таким образом, для проведения анализа воды на содержание железа (III) требуется:

$101 \cdot 100 \cdot 4 = 40\,400$ сенсоров в год для испытательных лабораторий.

Стоимость одного сенсора (на примере фирмы Merck) составляет 76 рублей.

Таким образом, емкость рынка будет составлять:

$(12\,330 \text{ тыс.} + 40\,400) \cdot 76 \text{ руб.} = 940\,150\,400$ рублей в год.

4.4. Целевые сегменты потребителей создаваемого продукта

Сферы рынка, где будет необходим разрабатываемый сенсор, включают в себя:

- государственные и частные лаборатории, центры экологического мониторинга – лаборатории, в которых проводится рутинный анализ водных объектов на содержание различных компонентов, в том числе и железа (III);
- аналитические лаборатории на предприятиях – для анализа качества воды, используемой в технологических процессах;
- центры водоснабжения и водоподготовки – для проверки содержания ионов железа (III) в добытой подземной воде и соответствия питьевой воды нормативам качества после водоподготовки. Также возможно использование разработанного сенсора в полевых условиях для проверки качества подземной воды около скважин;
- очистные сооружения – для контроля содержания ионов железа в воде до и после очистки;
- образовательные организации – школы, колледжи и университеты;

- одним из сегментов рынка выступают физические лица, у которых возникает необходимость проверить водопроводную воду на содержание железа.

Особенно актуально проведение анализа подземных вод на содержание железа (III) в Томской области и регионах, находящихся на севере Западной Сибири. Подземные воды этих районов насыщены железом вследствие своих геохимических особенностей, однако именно они в большинстве своем используются для питьевого водоснабжения.

В таблице 4.1 приведен анализ сегментации целевой аудитории по матрице 5W Марка Шеррингтона, который наглядно отражает все основные сегменты и позволяет определить дальнейшие действия для работы с целевой аудиторией.

Таблица 4.1 – Сегментация целевой аудитории

Вопрос	Сегмент 1	Сегмент 2	Сегмент 3	Сегмент 4	Сегмент 5	Сегмент 6
What? (Что?)	Твердофазный сенсор для анализа воды на ионы железа (III)	Твердофазный сенсор для анализа воды на ионы железа (III)	Твердофазный сенсор для анализа воды на ионы железа (III)	Твердофазный сенсор для анализа воды на ионы железа (III)	Твердофазный сенсор для анализа воды на ионы железа (III)	Твердофазный сенсор для анализа воды на ионы железа (III)
Who? (Кто?)	Государственные и частные лаборатории, центры экологического мониторинга	Аналитические лаборатории на предприятиях	Центры водоснабжения и водоподготовки	Очистные сооружения	Образовательные организации	Физические лица
Why? (Почему?)	Анализ проб воды на содержание железа (III)	Контроль качества воды, используемой в технологическом процессе	Мониторинг качества подземной воды около скважин в полевых условиях и соответствия питьевой воды нормативам качества после водоподготовки	Контроль качества воды после очистки	Проведение демонстрационных опытов и лабораторных работ	Удостовериться в качестве потребляемой водопроводной воды
When? (Когда?)	Весь год	Весь год	Весь год	Весь год	Весь год, преимущественно в летний период	Весь год, преимущественно в летний и осенний период
Where? (Где?)	Интернет-магазин и точки продажи	Интернет-магазин и точки продажи	Интернет-магазин и точки продажи	Интернет-магазин и точки продажи	Интернет-магазин и точки продажи	Интернет-магазин и точки продажи

4.5. Конкурентные преимущества создаваемого продукта, сравнение технико-экономических характеристик с отечественными и мировыми аналогами

Анализ конкурентных преимуществ проводится на основе анализа ключевых факторов, определяющих развитие отрасли производства тест-систем для мониторинга качества воды. Ключевыми факторами успеха являются: технология, производство, профессиональные навыки, маркетинг и сбыт продукции.

В таблице 4.2 приведены весовые коэффициенты для данных факторов. Предполагается, что такие факторы, как технологии, производство и профессиональные навыки вносят наибольший вклад в конкурентные преимущества при производстве тест-систем для мониторинга качества воды.

Оценку ключевых факторов проводили экспертным методом. При оценке ключевого фактора учитывали, что фактор «технология» включает качество проводимых научных исследований, возможность инноваций в производственном процессе, возможность разработки новых товаров, степень овладения существующими технологиями. Фактор «производство» представляет собой низкую себестоимость продукции, качество продукции, выгодное местонахождение предприятия, доступ к квалифицированной рабочей силе. Фактор «профессиональные навыки» означает компетентность, степень овладения технологией, способность быстро переводить новые товары из стадии разработки в промышленное производство. Фактор «маркетинг» включает в себя высокую квалификацию сотрудников отдела реализации, доступную для клиентов систему технической помощи при покупке и использовании продукции. Фактор «сбыт продукции» означает широкую сеть оптовых дистрибьюторов, наличие точек розничной торговли, принадлежащих компании, низкие расходы по реализации. При оценке ключевых факторов также учитывается, что основными потребителями будут регионы РФ.

Как видно из таблицы 4.2, производство сенсора, разработанного в данной работе, будет иметь конкурентное преимущества за счет факторов технологии и производства.

Главными требованиями при разработке тест-систем для мониторинга состава вод различного происхождения являются: возможность определения конкретной формы вещества, избирательность, чувствительность, экспрессность и простота выполнения анализа. При сравнении технико-экономических параметров видно, что тест-системы можно разделить на те, которые реализуются на твердофазных пластинках и в растворе. Использование тест-систем на твердофазных пластинках упрощает методику анализа, повышает экспрессность и не требует квалификации исполнителя, позволяет избежать пробоподготовки. Среди производимых тест-систем большинство основано на качественном или полуколичественном определении железа, что снижает их возможности при необходимости точного определения содержания железа в воде (например, при контроле соответствия ПДК). Большинство конкурентных разработок позволяют определять железо в виде общего железа и железа (II), содержание железа (III) определяется как разность этих двух показателей, что требует дополнительных вычислений. Дополнительно стоит отметить, что при определении железа применяются различные комплексообразующие агенты, что будет определять избирательность метода. Наиболее близким по технико-экономическим характеристикам является сенсор, производимой фирмой Merck. Однако с помощью данного сенсора можно определить только железо (II), также сенсор обладает низкой чувствительностью.

Таким образом, сенсор, разработанный в данной работе, обладает высокими технико-экономическими показателями по форме определения железа, форме сенсора, избирательности и чувствительности. Из этого следует, что данная разработка может считаться конкурентоспособной.

Таблица 4.2 – Анализ ключевых факторов успеха

Ключевые факторы успеха	Вес	Разрабатываемый сенсор	Конкуренты						
			Iron (total & ferrous) — CHEMets® Visual Kit	Тест комплект СТ-ФТО	Iron and manganese color disc test kit, model IR-20	Insta-TEST® Iron Test Strip	Qualitative Iron test paper	TEST FOR LOW LEVELS OF IRON	Iron Test Strip
		ТПУ	CHEMetrics Inc	Эконикс-Эксперт	Hach Company	LaMotte Company	MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG.	Palintest Ltd.	Merck
Технология	0,4	+	–	–	–	0	–	–	0
Производство	0,2	+	–	0	–	–	–	–	0
Профессиональные навыки	0,2	0	0	0	0	0	0	0	0
Маркетинг	0,1	–	0	+	0	0	0	0	+
Сбыт продукции	0,1	–	0	+	0	0	0	0	+
Всего	1	0,4	–0,6	–0,2	–0,6	–0,2	–0,6	–0,6	0,2

Таблица 4.3 – Сравнение технико-экономических характеристик

Параметр	Разрабатываемый сенсор	Модель сенсора						
		Iron (total & ferrous) — CHEMets® Visual Kit	Тест комплект СТ-ФТО	Iron and manganese color disc test kit, model IR-20	Insta-TEST® Iron Test Strip	Qualitative Iron test paper	TEST FOR LOW LEVELS OF IRON	Iron Test Strip
	ТПУ	CHEMetrics Inc	Эконикс Эксперт	Hach Company	LaMotte Company	MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG.	Palintest Ltd.	Merck

Продолжение таблицы 4.3

Форма определяемого вещества: железо (II), железо (III), общее железо	железо (III)	железо (II), общее железо	железо (II), железо (III), общее железо	общее железо	общее железо	железо (II), железо (III),	общее железо	железо (II)
Вид сенсора	твёрдофаз ные пластинк и	определение в растворе	определени е в растворе	определение в растворе	твёрдофазны е пластинки	твёрдоф азные пластин ки	определе ние в растворе	твёрдофаз ные пластинк и
Метод определения: Качественный/количественный/ полуколичественный	количеств енный	полуколичес твенный	количестве нный	полуколичес твенный	полуколичес твенный	качестве нный	количеств енный	количеств енный
Диапазон определяемых концентраций	0,2–10 мг/дм ³	0–1 и 1–10 мг/дм ³	0,05–2 мг/дм ³	0–4 мг/дм ³	0–5 мг/дм ³	10 мг/дм ³	0–1 мг/дм ³	0,5–20 мг/дм ³
Реагент	феррон	ортофенантр олин	ортофенант ролин, сульфосали циловая кислота	–	–	–	ферроин	триазин
Степень избирательности по отношению к железу: высокая, средняя, низкая	высокая	средняя	средняя	средняя	средняя	средняя	высокая	высокая
Продолжительность анализа	25 минут	1 минута	20 минут	20 минут	1 минута	10–15 минут	10–15 минут	10–15 минут
Необходимость пробоподготовки	нет	да	да	да	нет	нет	да	нет
Цена 1 сенсора (теста), руб.	80	68	121	58	89	–	–	76

4.6. Бизнес-модель проекта. Производственный план и план продаж

Для успешного ведения бизнеса и получения прибыли ключевым фактором является составление бизнес-модели. В таблице 4.4 представлена бизнес-модель по А. Остервальдеру и И. Пинье, позволяющая определить наиболее важные элементы, необходимые для создания и продвижения на рынок разработанного сенсора.

Таблица 4.4 – Бизнес-модель проекта по А. Остервальдеру и И. Пинье

<p><i>Ключевые партнеры</i> Сококонкуренция: производители аналитического оборудования и тест-систем. Стратегическое сотрудничество со следующими партнерами: –поставщики сырья (химических реактивов, сорбентов, комплектующих частей прибора); –компании, покупающие нашу продукцию.</p>	<p><i>Ключевые виды деятельности</i> Производство: Создание твердофазного сенсора для анализа водных объектов на содержание железа (III). Разрешение проблем: Экспрессный контроль качества водных объектов, возможность проведения измерений в полевых условиях.</p> <p><i>Ключевые ресурсы</i> Материальные ресурсы – сырье для изготовления тест-пластинок и аналитического оборудования.</p>	<p><i>Ценностные предложения</i> 1. Новизна на российском рынке. 2. Сокращение времени анализа. 3. Высокая точность результатов анализа. 4. Низкая цена. 5. Простота эксплуатации.</p>	<p><i>Взаимоотношения с клиентами</i> 1. Техническая поддержка клиентов. 2. Горячая телефонная линия, сайт компании для оформления заказа, помощи при выборе товара.</p> <p><i>Каналы сбыта</i> Прямые: 1. Интернет-магазин. 2. Филиалы фирменных магазинов. Непрямые: 1. Партнерские магазины.</p>	<p><i>Потребительские сегменты</i> Основной сегмент – B2C. В него входят: 1. Государственные и частные лаборатории, центры мониторинга. 2. Аналитические лаборатории на предприятиях. 3. Центры водоснабжения и водоподготовки. 4. Очистные сооружения. 5. Образовательные организации. 6. Физические лица.</p>
<p><i>Структура издержек</i> Фиксированные издержки: заработная плата работникам, налоги, аренда. Переменные издержки: расходные материалы, сырье для изготовления продукта.</p>		<p><i>Потоки поступления доходов</i> 1. Доход от продажи продукта основным потребительским сегментам. 2. Продажа лицензии на выпуск продукции с использованием данной технологии.</p>		

С учетом необходимости наладки оборудования и производства сенсора в первый год запуска проекта план производства и продаж составляется исходя из точки безубыточности (пункт 4.8). В таблице 4.5 представлен план производства и продаж на 5 лет.

Таблица 4.5 – План производства и продаж

Год	1	2	3	4	5
План производства, шт. сенсоров	33 958	37 291	40 624	43 958	47 291
Целевая прибыль, тыс. руб.	500	600	700	800	900

4.7. Способы защиты интеллектуальной собственности

Данная разработка относится к категории промышленной интеллектуальной собственности. Это означает, что охрана изобретения возможна только после его регистрации в Федеральной службе по интеллектуальной собственности (Роспатенте). При этом необходимо зарегистрировать лицензионное соглашение в Роспатенте, ограничить сферу действия лицензии и предоставлять лицензиатам неисключительные лицензии с ограниченной сферой использования.

Для предотвращения возможных нарушений права интеллектуальной собственности предлагается информирование пользователей о том, что все права на данную разработку защищены, и любое несанкционированное использование преследуется по закону.

В случае возникновения нарушений необходимо обратиться в государственные органы, которые наделены соответствующей компетенцией (прокуратура, ФАС, таможенные органы и др.). Если другие способы не дадут никакого результата, вопросы охраны и защиты интеллектуальных прав необходимо решать через суд. Споры о нарушении прав на изобретения рассматриваются в арбитражных судах.

4.8. Планируемая стоимость продукта

Анализ технико-экономических характеристик создаваемого продукта позволил оценить среднюю стоимость одного сенсора (пластинки), которая

составляет 80 рублей. Эта предполагаемая цена будет использоваться в дальнейших расчетах.

Объем продаж и выручка, при которых прибыль будет покрывать все издержки проекта, оценивается методом точки безубыточности.

Переменные затраты по проекту на 1 единицу продукции составляют 50 руб (затраты на материалы: реактивы, материалы сенсора, подложка).

Постоянные затраты по проекту в год указаны в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Значения постоянных затрат

Параметр	Значение, руб.
Зарплата работникам	360 000
Соц. взносы (30,2% от зарплаты)	108 720
Реклама и продвижение	50 000
Итого	518 720

Точка безубыточности (в единицах количества продукции) определяется по формуле 4.1:

$$q = C / (C - P), \quad (4.1)$$

где С – постоянные расходы по проекту, Ц – цена за одну единицу продукции, Р – переменные затраты по проекту на одну единицу продукции.

$$q = \frac{518\,720}{(80 - 50)} = 17\,291 \text{ шт.}$$

Точка безубыточности (в рублях) будет равна:

$$q = 17\,291 \cdot 80 = 1\,383\,280 \text{ руб.}$$

Целевая прибыль в год составляет 500 000 руб. Тогда плановый объем продаж определяется как:

$$\frac{\text{Целевая прибыль}}{\text{Маржа}} + q = \frac{500\,000}{30} + 17\,291 = 33\,958 \text{ шт.}$$

Здесь маржинальная прибыль на одну единицу продукции определяется как разность между ценой и переменными расходами на 1 ед. продукции.

Таким образом, необходимо производить 17 291 штук сенсоров по цене 80 руб. за одну пластинку, при этом убытки и прибыль будут

отсутствовать. Для получения прибыли в 500 000 руб. необходимо производить 33 958 штук сенсоров.

4.9. Экономическое обоснование проекта

Первоначальные инвестиции рассчитываются из необходимости расходов на оборудование, реактивы, зарплату работникам и продвижение за первый год проекта (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Расходы на проект

Наименование	Описание	Затраты, руб.
ПГМГ	Химический реагент	15 800
Феррон	Химический реагент	51 340
Шейкер	Оборудование	80 000
Бумага фильтровальная	Расходный материал	1 000
Зарплата работникам	–	360 000
Реклама и продвижение	–	50 000
Итого		558 140

Расчет экономической эффективности инвестиций проекта проводится по формулам 4.2 и 4.3.

Эффективность капитальных вложений по формуле 4.2 оценивается:

$$\mathcal{E} = \frac{\Pi}{K}, \quad (4.2)$$

где Π – целевая прибыль за год;

K – капитальные вложения.

С учетом целевой прибыли за первый год производства (пункт 4.8), эффективность капитальных вложений составит:

$$\frac{500\,000 \text{ руб.}}{558\,140 \text{ руб.}} = 0,896$$

Срок окупаемости проекта оценивается по формуле 4.3:

$$T = \frac{K}{\Pi} \quad (4.3)$$

Для нашего проекта срок окупаемости составит:

$$\frac{558\,140 \text{ руб.}}{500\,000 \text{ руб.}} = 13 \text{ месяцев}$$

Исходя из этих данных, проект можно считать эффективным: он обладает высокой эффективностью капитальных вложений и небольшим сроком окупаемости.

4.10. Стратегия продвижения продукта на рынок

Результаты сегментирования целевой аудитории, определение конкурентных преимуществ продукта, расчет точки безубыточности и целевого дохода позволяют разработать необходимую стратегию продвижения продукта на рынок.

Как уже было показано ранее, при объеме реализации в точке безубыточности 1 383 280 рублей и средней стоимостью сенсора 80 рублей, за первый месяц продаж необходимо привлечь не менее 173 клиентов (поскольку сенсоры будут продаваться наборами по 100 шт.). В соответствие с предполагаемым целевым доходом в 500 000 рублей, необходимо привлечь не менее 340 клиентов.

На рисунке 4.5 приведена воронка продаж, иллюстрирующая путь клиента от первого контакта с нами до совершения покупки. Ее построение необходимо для примерного предположения конверсий лидов в реальных покупателей на каждом из этапов. Первоначально рассматривается вариант, основанный на значении точки безубыточности.

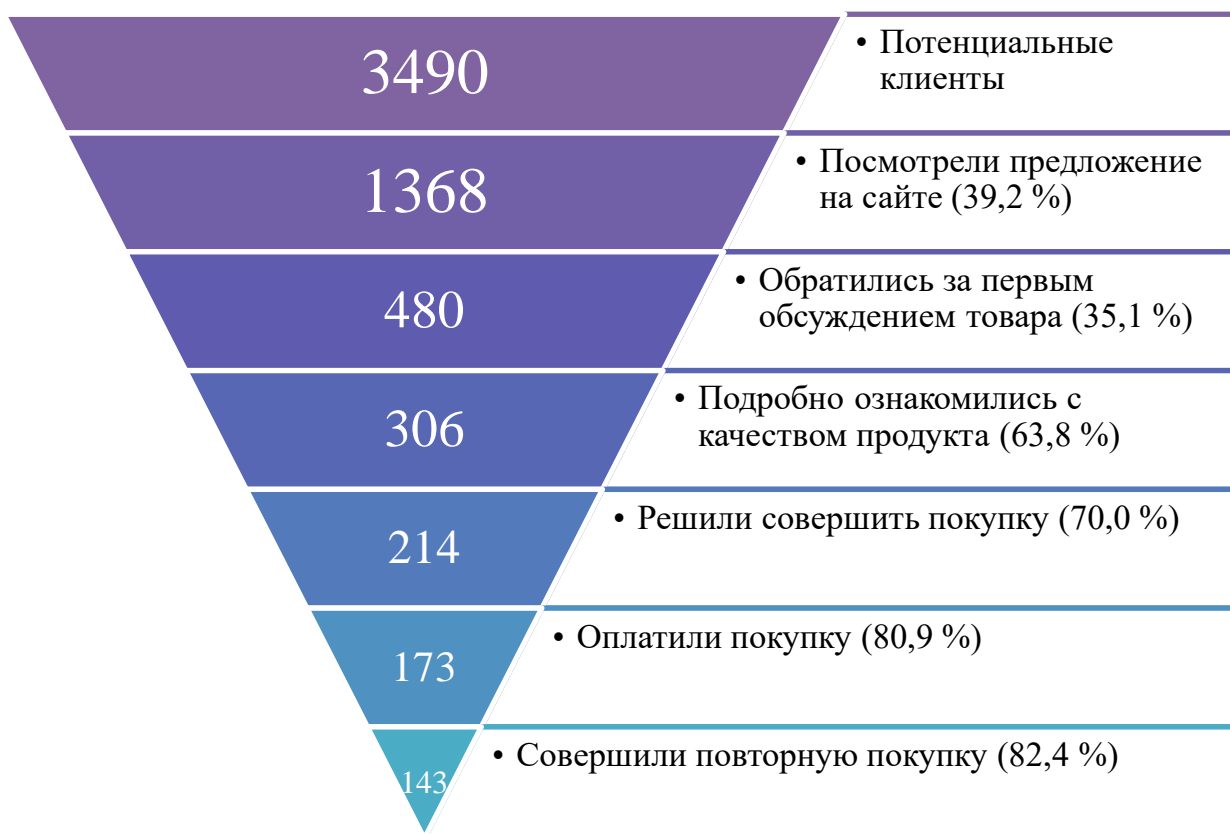


Рисунок 4.5 – Воронка продаж на основе значения точки безубыточности

Для привлечения большего количества «холодных» лидов на первый этап воронки необходимо использовать определенную стратегию продвижения. Предполагается, что в данном проекте будет использоваться Pull-стратегия, сфокусированная на формировании несуществующих в данный момент или еще не развитых потребностей. Для ее реализации предлагаются следующие средства продвижения (учитывая, что мы ориентируемся на рынок B2C):

- участие в специализированных федеральных и региональных выставках и конференциях с презентацией нашего продукта;
- создание базы данных с контактами предприятий;
- создание рекламных материалов и их адресная рассылка;
- командировки и стажировки на предприятиях для проведения демонстрации продукта;
- размещение статей и рекламы в специализированных журналах;

- стимулирование сбыта для постоянных клиентов (скидки, акции и т.д.);
- следует уделить внимание продвижению продукта в интернете (контекстная реклама, таргетированная реклама).

При успешной реализации стратегии продвижения количество «холодных» лидов должно возрасти на 95,8 %, что с учетом всех этапов воронки приведет к увеличению продаж на 167 наборов сенсоров и позволит получать предполагаемый целевой доход.

5. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

5.1. Аннотация

В работе проводится разработка твердофазного сенсора для сорбционно-спектроскопического определения ионов железа (III) в природных водах. Сенсор представляет собой пластинку на основе целлюлозы или силикагеля, обработанную специальными реагентами (ПГМГ-ГХ, феррон). При погружении в исследуемый образец воды пластинка дает характерное окрашивание, интенсивность которого зависит от концентрации определяемого иона. Определение концентрации железа (III) проводится с использованием спектрофотометра, в комплект которого входит приставка диффузионного отражения. Особенностью предлагаемого метода является экспрессность проведения анализа и возможность его применения в полевых условиях.

Потенциальными пользователями разработки являются государственные и частные лаборатории, центры экологического мониторинга, а также аналитические лаборатории на предприятиях.

Эксперименты по созданию оптимальных условий модификации сорбентов, построение градуировочных зависимостей, изучение мешающего влияния других ионов на результаты измерений, а также проверка работы сенсоров на реальных образцах подземных вод проводились в аудитории 237 (2 учебный корпус ТПУ). Рабочее место представляет собой исследовательскую химическую лабораторию общей площадью 39,2 м². В лаборатории имеется 3 рабочих места операторов ПЭВМ и 2 вытяжных шкафа на 4 рабочих места. Для данного рабочего места будут рассмотрены опасные и вредные факторы, оказывающие влияние на исследователей, воздействие исследуемого объекта на окружающую среду, правовые и организационные вопросы, а также безопасность в чрезвычайных ситуациях.

5.2. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

5.2.1. Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства

Основные положения по охране труда изложены в Трудовом кодексе Российской Федерации. Далее приводятся специальные правовые нормы, применимые к исследователям в химической лаборатории, где проводилась разработка твердофазного сенсора.

К работе в химических лабораториях допускаются лица в возрасте не моложе 18 лет, прошедшие инструктаж по охране труда, медицинский осмотр и не имеющие противопоказаний по состоянию здоровья. Лица, допущенные к работе в лаборатории, должны соблюдать правила внутреннего трудового распорядка, установленные режимы труда и отдыха.

В соответствии со ст. 91 гл. 15 раздела IV ТК РФ нормальная продолжительность рабочего времени в лаборатории не может превышать 40 часов в неделю. Согласно ст. 100 гл. 16 раздела IV ТК РФ, режим рабочего времени должен предусматривать продолжительность рабочей недели (шестидневная с одним выходным днем) [83].

Если условия труда лаборанта в химической лаборатории отнесены к вредным условиям труда 3 или 4 степени или опасным условиям труда, в соответствии с частью первой ст. 92 ТК РФ продолжительность рабочего дня должна составлять не более 36 часов в неделю. Условия труда в лаборатории 237 к таковым не относятся, поэтому для исследователей предусмотрена продолжительность рабочего времени 40 часов в неделю.

Статья 212 гл. 34 раздела X ТК РФ обязывает работодателя обеспечить применение средств индивидуальной и коллективной защиты на рабочем месте. Согласно Постановлению Минтруда РФ, лаборант химического анализа на рабочем месте должен иметь халат хлопчатобумажный, перчатки резиновые и респиратор. На рабочем месте в лаборатории ТПУ имеются все необходимые средства индивидуальной

защиты, а также медицинская аптечка с набором необходимых медикаментов и перевязочных средств.

В соответствии с ПНД Ф 12.13.1-03, все химические реактивы в лаборатории хранятся только в соответствующей таре с подписанными этикетками с указанием названия, квалификации и срока годности. Растворы кислот и щелочей запрещается хранить в тонкостенной стеклянной посуде. Для проведения опытов с ЛВЖ и ГЖ, а также хранения кислот и щелочей лаборатория оборудована двумя вытяжными шкафами.

Перед началом работы в химической лаборатории все исследователи проходят первичный инструктаж по технике безопасности. Прохождение инструктажа отмечается в лабораторном журнале. Ответственность за это несет руководитель лаборатории.

Перед началом работы в лаборатории исследователи приводят в действие приточно-вытяжную вентиляцию и надевают спецодежду (хлопчатобумажный халат, резиновые перчатки и респиратор).

Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать чистоту, порядок и правила техники безопасности, так как беспорядочность, поспешность в работе могут привести к несчастным случаям.

После окончания работы в лаборатории необходимо привести в порядок рабочее место, убрать все химреактивы в шкафы [84].

5.2.2. Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны

Существуют определенные требования к правильному оборудованию помещений химической лаборатории, установленные в ПНД Ф 12.13.1-03.

Химическая лаборатория должна соответствовать строительным нормам СН 535-81 и иметь следующие изолированные помещения:

1. Аналитический зал – помещение для подготовки проб к анализу. Оно должно быть оборудовано вытяжной вентиляцией, водопроводом, раковиной или канализацией. Окраска стен масляная или клеевая, полы – линолеум.

2. Весовая – комната для размещения аналитических и технических весов. В комнате должны поддерживаться постоянные температура и влажность. Необходимо исключить вибрацию пола, стен и подставок.

3. Дистилляторная – изолированное помещение для установки оборудования для получения дистиллированной, бидистиллированной и деионизированной воды. Помещение должно быть оборудовано водопроводом и канализацией, стены облицованы кафельной плиткой, полы – линолеум.

4. Приборная – помещение для лабораторных приборов и выполнения измерений. Оборудование помещения должно соответствовать требованиям эксплуатации установленных в нем приборов.

5. Ртутная – комната, предназначенная для работ с ртутью, ее соединениями и приборами с ртутным заполнением. Оборудуется в соответствии с правилами эксплуатации помещений, предназначенных для проведения работ с ртутью.

6. Термическая – помещение для проведения работ, связанных с озолением, сжиганием, прокаливанием, сплавлением, оборудованное муфельными печами, вытяжными и сушильными шкафами. Стены должны быть облицованы керамической плиткой, полы – линолеум.

7. Моечная – помещение для мойки лабораторной посуды с наличием горячей и холодной воды и канализации из кислотоустойчивого материала. Моечная должна быть оборудована специальными моечными столами, один из которых с вытяжным шкафом для удаления вредных, сильно пахнущих веществ и промывания посуды кислотами и хромовой смесью.

8. Инженерная – комната для обработки результатов анализов и хранения документации.

9. Складские помещения – не менее двух изолированных сухих помещений для хранения запаса химических реактивов, материалов и инвентаря, оборудованные в соответствии с правилами их хранения и складирования [84].

Если исследователь проводит работу в вытяжном шкафу, его категория работ относится к работам, проводимым стоя, и при компоновке рабочей зоны следует опираться на эргономические требования, приведенные в ГОСТ 12.2.033-78. Так, высота рабочей поверхности при организации рабочего места составляет 1025 мм для легкой категории работ. При работе двумя руками рабочие элементы размещают таким образом, чтобы не было перекрещивания рук [85].

Общие эргономические требования для проектирования рабочего места лаборанта, работающего сидя (при работе за ПК или проведении измерений), отражены в ГОСТ 12.2.032-78. Исходя из этих требований, высота рабочей поверхности должна составлять 725 мм, высота сидения – 420 мм. Пространство для ног должно соответствовать следующим параметрам: высота пространства для ног должна быть не менее 600 мм, расстояние сиденья до нижнего края рабочей поверхности не менее 150 мм [86].

Площадь рабочего места, оборудованного ПК, должна составлять не менее чем 4,5 м². Существуют определенные требования к организации рабочего места пользователя ПЭВМ. Стол, на котором размещается ПК, должен удовлетворять следующим условиям:

- высота стола должна быть выбрана с учетом возможности сидеть свободно, в удобной позе, при необходимости опираясь на подлокотники;
- нижняя часть стола должна быть сконструирована так, чтобы работник не был вынужден поджимать ноги;
- поверхность стола должна обладать свойствами, исключающими появление бликов в поле зрения работника;
- конструкция стола должна предусматривать наличие выдвижных ящиков (не менее 3 для хранения документации, канцелярских принадлежностей);

- высота рабочей поверхности рекомендуется в пределах 680–760 мм. Высота поверхности, на которую устанавливается клавиатура, должна быть около 650 мм.

Конструкция рабочего стула (кресла) должна обеспечивать поддержание рациональной рабочей позы, при работе на ПЭВМ позволять изменять позу с целью снижения статического напряжения мышц шейно-плечевой области и спины для предупреждения развития утомления. Тип рабочего стула (кресла) следует выбирать с учетом роста пользователя, характера и продолжительности работы с ПЭВМ. Рабочий стул (кресло) должен быть подъемно-поворотным, регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а также расстоянию спинки от переднего края сиденья, при этом регулировка каждого параметра должна быть независимой, легко осуществляемой и иметь надежную фиксацию [87].

5.3. Производственная безопасность

Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы, которым может подвергаться исследователь в химической лаборатории, приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Опасные и вредные факторы при проведении анализа

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работы		Нормативные документы
	Пробоподготовка	Проведение измерений	
1. Химические	+		ГН 2.2.5.3532-18 ГОСТ 12.1.005-88
2. Отклонение показателей микроклимата	+	+	СанПиН 2.2.4.548-96
3. Недостаточная освещенность рабочей зоны	+	+	СП 52.13330.2016
4. Повышенный уровень шума		+	ГОСТ 12.1.003-2014
5. Воздействие электрического тока		+	ГОСТ 12.1.019-2017

5.3.1. Анализ опасных и вредных производственных факторов

Химические вредные факторы

Во время проведения экспериментов исследователь подвергается действию вредных химических факторов. Это связано с использованием концентрированных минеральных кислот для создания необходимого уровня pH во время пробоподготовки. В основном для этих целей используется концентрированная соляная кислота.

Техническая синтетическая соляная кислота – едкая жидкость, стабильная в химическом отношении. На воздухе «дымит» в результате выделения хлористого водорода и притяжения им влаги воздуха с образованием кислотного тумана.

Туман соляной кислоты раздражает верхние дыхательные пути и слизистые оболочки глаз. При попадании на кожу – вызывает ожоги [88].

Согласно ГОСТ 12.1.005-88, предельно допустимая концентрация паров соляной кислоты в воздухе рабочей зоны – 5 мг/м^3 , класс опасности – 3 (вещества умеренно опасные).

Работа с концентрированной соляной кислотой проводится в вытяжном шкафу с включенной приточно-вытяжной вентиляцией. Лаборант должен надеть спецодежду – хлопчатобумажный халат, резиновые перчатки и закрытые герметичные защитные очки.

Помимо этого, исследователь подвергается воздействию химических факторов во время модификации сорбентов специальными реагентами. Для этих целей используются реактивы, представленные в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Реагенты, используемые для модификации поверхности сорбента

Наименование вещества	ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м^3	Класс опасности	Характеристика и воздействие на организм человека	Средства индивидуальной и коллективной защиты
Гидроксид натрия	5	3	Негорючее, пожаробезопасное, едкое вещество без запаха.	Работа с веществом проводится в вытяжном шкафу.

Продолжение таблицы 5.2

			Обладает резко выраженным раздражающим действием. При попадании на кожу вызывает химические ожоги, а при длительном воздействии может вызвать язвы и экзему. Сильно действует на слизистые оболочки. Попадание едкого натра в глаза представляет опасность [89].	Перед началом работы необходимо надеть хлопчатобумажный халат, резиновые перчатки и закрытые герметичные защитные очки.
Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ-ГХ)	2	3	В концентрации 0,05–4% по действующему веществу при однократном воздействии на кожу не оказывает раздражающего действия. При использовании ПГМГ-ГХ в концентрации 0,1–4% в форме аэрозолей вызывает раздражение органов дыхания.	Работа с веществом проводится в вытяжном шкафу, перед началом работы необходимо надеть хлопчатобумажный халат и резиновые перчатки.
Феррон (7-иодо-8-оксихинолин-5-сульфоная кислота)*	—	—	При попадании на кожу вызывает раздражение, при высоких концентрациях – химические ожоги.	Работа с веществом проводится в вытяжном шкафу, перед началом работы необходимо надеть хлопчатобумажный халат и резиновые перчатки.

* – Данное вещество не нормируется в российских санитарно-гигиенических нормативах.

Отклонение показателей микроклимата

Для создания благоприятных условий работы, соответствующих физиологическим потребностям человеческого организма, санитарные нормы устанавливают оптимальные и допустимые метеорологические условия в рабочей зоне помещения. Рабочая зона ограничивается высотой 2,2 м над уровнем пола, где находится рабочее место. При этом нормируются: температура, относительная влажность и скорость движения воздуха.

Указанные параметры – каждый в отдельности и в совокупности – оказывают значительное влияние на работоспособность человека, его самочувствие и здоровье. При их определенных значениях человек испытывает состояние теплового комфорта, что способствует повышению производительности труда, предупреждению простудных заболеваний. И, наоборот, неблагоприятные значения микроклиматических показателей могут стать причиной снижения производственных показателей в работе, привести к таким заболеваниям работающих, как различные формы простуды, радикулит, хронический бронхит, тонзиллит и др. [90].

Отклонения показателей микроклимата в лаборатории могут возникать из-за работы вытяжного шкафа, что увеличивает скорость движения воздуха в помещении. Также причиной отклонения показателей микроклимата может служить недостаточное отопление лаборатории.

Работа, производимая исследователями, относится к категории 1б. Оптимальные параметры микроклимата на рабочем месте для этой категории должны составлять в теплое время года 22–24 °С, относительная влажность воздуха 40–60 %, скорость движения воздуха 0,1 м/с; в холодное время года – 21–23 °С, влажность воздуха 40–60 %, скорость движения воздуха 0,1 м/с [91].

Допустимые показатели микроклимата на рабочем месте для категории 1б приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Допустимые величины показателей микроклимата на рабочих местах категории 1б

Период года	Температура воздуха, °С		Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с	
	диапазон ниже оптимальных величин	диапазон выше оптимальных величин		для диапазона температур воздуха ниже оптимальных величин, не более	для диапазона температур воздуха выше оптимальных величин, не более
Холодный	19,0–20,9	23,1–24,0	15–75	0,1	0,2
Теплый	20,0–21,9	24,1–28,0	15–75	0,1	0,3

Недостаточная освещенность рабочей зоны

Источники света в лаборатории могут быть как естественные, так и искусственные. Естественным источником в помещении служит солнце, искусственными являются электрические лампы. При длительной работе в условиях недостаточной освещенности и при нарушении других параметров световой среды зрительное восприятие снижается, развивается близорукость, болезнь глаз, появляются головные боли.

Зрительная работа исследователя в лаборатории характеризуется как работа средней точности (IV разряд зрительной работы, подразряд а), поэтому, согласно СП 52.13330.2016, значение освещенности на рабочем месте при системе общего освещения составляет 300 лк. Коэффициент естественного освещения (КЕО) при совмещенном верхнем или комбинированном освещении должен быть равен 2,4 %.

Расчет требуемой мощности электрической осветительной установки для создания заданной освещенности проводится по методике [92]. Предполагается, что в лаборатории применяется общее равномерное освещение.

По исходным данным, длина помещения $A = 12,25$ м, ширина $B = 3,2$ м, высота $H = 3,6$ м. Высота рабочей поверхности $h_{rp} = 0,7$ м. Исходя из нормативных значений, в лаборатории требуется создать освещенность $E = 300$ лк. Коэффициент отражения стен $R_c = 50$ % (свежепобеленные стены с окнами без штор), потолка $R_n = 70$ % (свежепобеленный потолок).

Коэффициент запаса $K_3=1,5$ (помещение с малым выделением пыли), коэффициент неравномерности $Z = 1,1$ (для люминесцентных ламп).

В лаборатории установлены светильники типа ОДОР, $\lambda = 1,2$ (определяет наиболее выгодное расположение светильников).

С учетом высоты свеса $h_c = 0,2$ м, высота светильника над рабочей поверхностью равна:

$$h = H - h_c - h_{\text{рп}} = 3,6 \text{ м} - 0,2 \text{ м} - 0,7 \text{ м} = 2,7 \text{ м}$$

Тогда расстояние между светильниками определяется по формуле:

$$L = \lambda \cdot h = 1,2 \cdot 2,7 \text{ м} = 3,24 \text{ м}$$

Оптимальное расстояние от крайнего ряда светильников до стены:

$$L/3 = 1,08 \text{ м}$$

Светильники размещаются в один ряд. В ряду устанавливается 3 светильника типа ОДОР с длиной $l = 0,925$ м. План помещения и размещения на нем светильников представлен на рисунке 5.1. Учитывая, что в каждом светильнике установлено две лампы, общее число ламп в помещении $N = 6$.

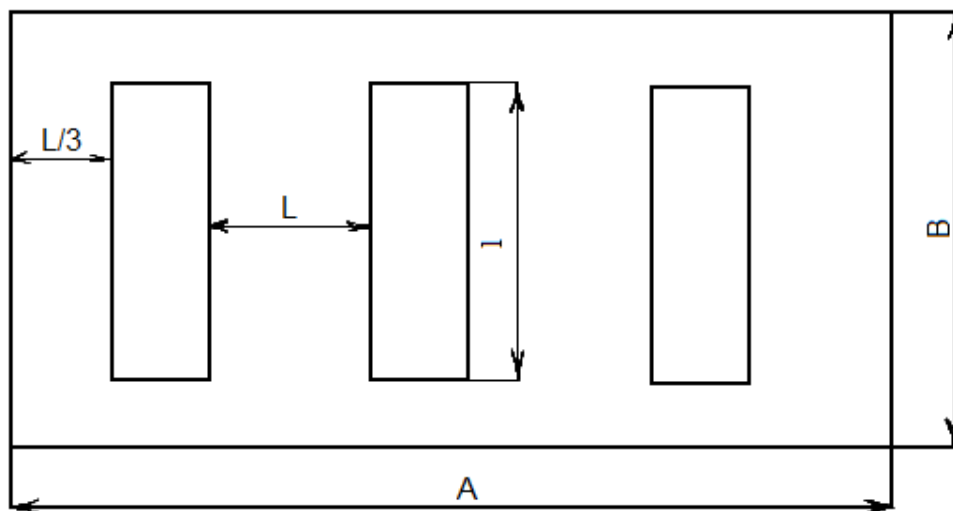


Рисунок 5.1 – План размещения светильников в лаборатории

Индекс помещения определяется по формуле:

$$i = S/h \cdot (A+B) = 39,2 \text{ м}^2 / 2,7 \text{ м} \cdot (3,2 \text{ м} + 12,25 \text{ м}) = 0,940$$

Исходя из значения индекса помещения определяется коэффициент использования светового потока – $\eta = 0,4$.

Тогда необходимый световой поток рассчитывается по формуле:

$$\Phi = \frac{E \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta} = \frac{300 \text{ лк} \cdot 39,2 \text{ м}^2 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{6 \cdot 0,4} = 8085 \text{ лм}$$

Наиболее подходящая для этих параметров лампа – ЛТБ 125 Вт с потоком 8150 лм.

Проверка выполнения условия:

$$\frac{\Phi_{\text{станд}} - \Phi_{\text{расч}}}{\Phi_{\text{станд}}} \cdot 100\% = 1,23 \%$$

Данное значение попадает в интервал от –10 % до 20 %, значит, подобранные условия подходят для искусственного освещения рабочего места.

Электрическая мощность осветительной установки составит:

$$P = 125 \text{ Вт} \cdot 6 = 750 \text{ Вт}$$

Повышенный уровень шума

Во время проведения измерений в лаборатории может возникнуть шум, источниками которого являются персональный компьютер и устройство измерения, например, спектрофотометр.

Длительное воздействие шума может привести к ухудшению слуха, а в отдельных случаях – к глухоте. Шумовое загрязнение среды на рабочем месте неблагоприятно воздействует на работающих: снижается внимание, увеличивается расход энергии при одинаковой физической нагрузке, замедляется скорость психических реакций и т.п. В результате снижается производительность труда и качество выполняемой работы.

Уровень шума на рабочем месте в лаборатории не выходит за допустимый уровень, который составляет 75 дБА для лабораторий [93]. В связи с этим никаких средств коллективной или индивидуальной защиты от шума не требуется.

Воздействие электрического тока

Во время проведения измерений лаборант может подвергнуться воздействию электрического тока. Источниками электрического тока в лаборатории являются розетки и распределительный щит.

Действие электрического тока на живую ткань носит разносторонний и своеобразный характер. Проходя через организм человека, электроток производит термическое, электролитическое, механическое и биологическое действия.

Допустимым считается ток, при котором человек может самостоятельно освободиться от электрической цепи. Его величина зависит от скорости прохождения тока через тело человека: при длительности действия более 10 с – 2 мА, при 10 с и менее – 6 мА.

Переменный ток опаснее постоянного, однако, при высоком напряжении (более 500 В) опаснее постоянный ток. Неблагоприятный микроклимат (повышенная температура, влажность) увеличивает опасность поражения током, так как влага понижает сопротивление кожных покровов.

Аналитическая лаборатория относится к помещениям без повышенной опасности поражения людей электрическим током – это сухие, беспыльные помещения с нормальной температурой воздуха и с изолирующими полами, которые характеризуются отсутствием условий, создающих повышенную или особую опасность [94].

С целью предупреждения поражений электрическим током к работе должны допускаться только лица, хорошо изучившие основные правила по технике безопасности. Все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям электробезопасности при работе с электроустановками. Все электрооборудование с напряжением свыше 36 В, а также оборудование и механизмы, которые могут оказаться под напряжением, должны быть надежно заземлены. Дополнительных средств индивидуальной защиты для работника не требуется.

5.3.2. Обоснование мероприятий по снижению уровней воздействия опасных и вредных факторов на работающего

Химические вредные факторы

Несмотря на то, что концентрации веществ, с которыми работают исследователи, не превышают предельно допустимых значений, необходимо использование средств коллективной и индивидуальной защиты (работа в вытяжном шкафу с включенной приточно-вытяжной вентиляцией, перед началом работы обязательно надеть хлопчатобумажный халат и резиновые перчатки).

Отклонение показателей микроклимата

Оптимальные значения показателей микроклимата в лаборатории поддерживаются системой отопления и вентиляции.

Радиаторы должны устанавливаться в нишах, прикрытых деревянными или металлическими решетками. При этом температура на поверхности нагревательных приборов не должна превышать 95 °С, чтобы исключить пригорание пыли. Общеобменная вентиляция используется для обеспечения в помещениях соответствующего микроклимата. Периодически должен вестись контроль влажности воздуха [95].

Недостаточная освещенность рабочей зоны

Исходя из расчетов, проведенных в предыдущем параграфе, необходимый уровень освещенности на рабочем месте достигается установкой 6 ламп ЛТБ мощностью 125 Вт, установленных в трех светильниках типа ОДОР.

Рабочие столы в лаборатории следует размещать таким образом, чтобы дисплеи компьютеров были ориентированы боковой стороной к световым проемам, чтобы естественный свет падал преимущественно слева. Также при недостаточной освещенности необходима установка местного освещения, а оконные проемы должны быть оборудованы регулируемыми устройствами типа: жалюзи, занавесей, внешних козырьков и др.

Повышенный уровень шума

Уровень шума в лаборатории не превышает допустимый уровень. При возможном превышении ПДУ достаточно использовать звукопоглощающие материалы (звукопоглощающая облицовка стен и потолка, оконные шторы). Для уменьшения шума, проникающего снаружи, следует установить уплотнения по периметру притворов дверей и окон.

Воздействие электрического тока

В целях безопасности сотрудникам запрещено самостоятельно проводить ремонт розеток, осматривать распределительный щит, пренебрегать техникой безопасности.

В целях предотвращения электротравматизма запрещается:

- работать на неисправных электрических приборах и установках;
- перегружать электросеть;
- переносить и оставлять без надзора включенные электроприборы;
- работать вблизи открытых частей электроустановок, прикасаться к ним;
- загромождать подходы к электрическим устройствам.

При эксплуатации электроустановок необходимо использование знаков безопасности и предупредительных плакатов и надписей [96].

5.4. Экологическая безопасность

5.4.1. Защита атмосферы

Все анализы в лаборатории проводятся в вытяжном шкафу. Вещества, выделяющиеся в ходе химических реакций, направляются в общий трубопровод и выбрасываются в окружающую среду. На границе санитарно-защитной зоны нет превышения ПДК загрязняющих веществ.

5.4.2. Защита гидросферы

При выполнении химических анализов образуются жидкие отходы концентрированных минеральных кислот, щелочей и химических реактивов. Также жидкие отходы возникают при промывке лабораторной посуды.

Жидкие отходы концентрированных минеральных кислот и щелочей сливаются в отдельный слив в специальные контейнеры и вывозятся на очистные сооружения.

5.4.3. Защита литосферы

В процессе работы в лаборатории образуются твердые отходы 5 класса опасности: стекло, бумага, изделия из ткани, отработанные твердофазные сенсоры на основе силикагеля или целлюлозы. Отходы собираются в контейнеры и вывозятся на полигон твердых бытовых отходов. Макулатура собирается отдельно и сдается в приемные пункты.

5.5. Безопасность в чрезвычайных ситуациях

К наиболее вероятным чрезвычайным ситуациям в химической лаборатории относятся:

- пожар,
- затопление,
- чрезвычайные ситуации, связанные с биологическими или химическими материалами.

Особую опасность на рабочем месте представляет пожар.

Классификация зданий, сооружений, строений и помещений по пожарной и взрывопожарной опасности проводится для выработки требований к устройствам пожарной сигнализации, оснащению средствами пожаротушения и установлению правил пожарной безопасности.

Лабораторные помещения относятся к классу Ф5.1. (производственные здания, сооружения, производственные и лабораторные помещения, мастерские) [97].

Работа по предупреждению пожаров включает:

- пожарно-техническое обследование с целью выявить истинное состояние пожаробезопасной системы объектов в целом и отдельных их

частей представителями пожарного надзора с последующим вручением предписаний и приказов;

- контроль своевременного исполнения предназначенных для объекта мероприятий;
- постоянный контроль над выполнением противопожарных работ;
- проверку исправности первичных средств пожаротушения;
- установку систем пожарной автоматики;
- проведение учебных работ с персоналом организации для определения времени эвакуации людей при пожаре.

Независимо от должности, на которую принимается сотрудник, он обязан пройти противопожарный инструктаж.

В случае возгорания должна сразу же сработать система пожарной сигнализации, за которой следует регламентированная система мероприятий.

Для локализации или ликвидации возгорания на начальной стадии используются первичные средства пожаротушения: огнетушители. Первичные средства пожаротушения обычно применяют до прибытия пожарной команды.

Для тушения электроустановок, находящихся под напряжением, применяют углекислотные огнетушащие средства. Для тушения возгораний вследствие химической реакции применяют порошковые огнетушащие средства [98].

Выведение людей из зоны пожара должно производиться по плану эвакуации. Согласно Постановлению Правительства № 390, в зданиях и сооружениях при одновременном нахождении на этаже более 10 человек должны быть разработаны и на видных местах вывешены планы эвакуации людей в случае пожара.

Система эвакуации должна давать людям возможность выхода в безопасную зону во время пожара. Она должна обеспечивать непрерывный ничем не перекрываемый путь выхода из любого места здания на улицу и предусматривать специальные легко открывающиеся дверные запоры,

горизонтальные выходы, междуэтажные лестницы, дымонепроницаемые шахты, пожарные лестницы, эскалаторы, горизонтальные пассажирские транспортеры, лифты, окна, эвакуационное освещение и выходные знаки.

Эвакуационное освещение должно способствовать ускорению эвакуации. Нормативами регламентируются освещенность у дверей и расположение светильников. В некоторых случаях должно предусматриваться аварийное освещение с питанием от автономного электрогенератора или аккумуляторной батареи. Кроме того, в некоторых случаях обязательна установка светящихся надписей «ВЫХОД».

5.6. Выводы

В разделе на основании специальных правовых норм трудового законодательства описаны условия труда для исследователей в химической лаборатории и описаны основные мероприятия при компоновке рабочей зоны.

Определены основные вредные и опасные факторы, возникающие при работе исследователей в лаборатории, и проанализирована возможность уменьшения их вреда на работников. Проведен расчет искусственного освещения в помещении, в результате которого определено, что необходимый уровень освещенности на рабочем месте достигается установкой 6 ламп ЛТБ мощностью 125 Вт, установленных в трех светильниках типа ОДОР.

Показано, что процесс проведения исследований не оказывает негативного влияния на окружающую среду. Разработаны превентивные меры по предупреждению возникновения пожара в химической лаборатории, а также порядок действия в результате возникновения чрезвычайной ситуации.

Внедрение предложенных рекомендаций позволит уменьшить вероятность возникновения чрезвычайных ситуаций в химической лаборатории и профессиональных заболеваний сотрудников.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования был разработан твердофазный сенсор для экспресс-анализа ионов железа (III) в природных водах. Созданный сенсор представляет собой пластинку из неорганического или органического сорбента, модифицированного специальными реагентами. В качестве сорбентов предложено использовать силикагель или целлюлозу.

Выбранные сорбенты модифицированы полигексаметиленгуанидин гидрохлоридом (ПГМГ-ГХ), который используется в качестве связующего, а также аналитическим реагентом, ферроном, образующим с ионом Fe^{3+} окрашенный комплекс.

Анализ спектров отражения комплекса железа (III) с ферроном на поверхности сенсоров показал, что поверхности силикагеля и целлюлозы обладают заметной неоднородностью. Это является причиной шумов в спектре в диапазоне 550–650 нм, в который попадает область аналитического сигнала. Для определения коэффициента отражения при количественном определении железа (III) необходимо применять дополнительную математическую обработку полученного сигнала.

В работе определено необходимое время контакта сенсора на основе силикагеля с растворами железа (III) различной концентрации. На основании кинетики сорбции Fe^{3+} установлено, что сенсор можно использовать для концентраций не более 5 мг/дм³. Время сорбции составляет 20 минут.

Проведено определение константы равновесия реакции взаимодействия феррона с поверхностью силикагеля, обработанного ПГМГ-ГХ, и сорбционной емкости исследуемого сенсора. Значение константы равновесия реакции составляет 2343. Сорбционная емкость сенсора равна $3,92 \cdot 10^{-9}$ моль/см².

Для сенсоров на основе силикагеля и целлюлозы были построены градуировочные графики зависимости коэффициента диффузионного отражения от концентрации железа (III). При измерении градуировочных

характеристик установлено, что линейность графиков наблюдается во всем диапазоне исследуемых концентраций (0,1–6 мг/дм³). Это свидетельствует о том, что предложенные сенсоры пригодны для измерения концентраций Fe³⁺ в пределах ПДК (0,3 мг/дм³), выше и ниже пределов ПДК.

Сенсор на основе силикагеля был применен для определения содержания Fe(III) в подземных водах Томской области. Результаты измерения концентраций железа (III), определенные с помощью твердофазного сенсора, хорошо согласуются со значениями, полученными методом спектрофотометрии в растворах.

Таким образом, разработанный твердофазный сенсор может быть использован для экспресс-анализа различных водных объектов на содержание железа (III). Предложенный метод обладает высокой точностью, но также может быть применен в качестве тест-метода для визуального определения содержания железа в пробах подземных вод в полевых условиях.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СТУДЕНТА

1. Гераскевич А.В., Романенко С., Ларионова Е. Экспресс-метод на основе спектроскопии диффузионного отражения для определения иона железа (II) в водных объектах // Энерго-ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития (SEWAN-2019), Иркутск, 16–20 сентября 2019. – ИРНИТУ, 2019. – С. 169.

2. Гераскевич А.В. Твердофазный сенсор для определения железа(III) в водных объектах методом спектроскопии диффузионного отражения // XXIII Всероссийская конференция молодых ученых–химиков, Нижний Новгород, 21, 23–24 апреля 2020. – ННГУ, 2020. – С. 316.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977.
2. ГН 2.1.5.1315–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (Пост. Главного санитарного врача РФ от 30.04.2003 № 78).
3. Дидух, С. Л. Неорганические оксиды с иммобилизованными феррозином и Ференом С для сорбционно-спектроскопического определения железа(II) / С. Л. Дидух, В. Н. Лосев, А. Н. Мухина, А. К. Трофимчук // Журнал аналитической химии. – 2018. – № 3. – С. 189–197.
4. Алекин О.А. Общая гидрохимия. – Ленинград, Гидрометеорологическое изд-во, 1948. – 208 с.
5. Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. – М.: Недра. – 237 с.
6. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. – М.: Недра, 1970. – 488 с.
7. ГОСТ 2761-84. Источники централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения. Гигиенические, технические требования и правила выбора. – М.: Изд-во стандартов, 1994. – 14 с.
8. Тропина, Е. А. Аппаратурно-технологическая система получения питьевой воды из подземных источников Западно-Сибирского региона: дис. канд. техн. наук: 05.17.08: защищена 13.11.2007 / Тропина Елена Александровна – Томск, 2007. – 131 с.
9. Санитарные правила и нормы СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем водоснабжения. Контроль качества. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. – Взамен СанПин 2.1.4.559-96; Введ. 1.01.2002. – М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2002. – 103 с.

10. Труфанов А.И. Формирование железистых подземных вод. – М.: Наука, 1982. – 133 с.
11. Картография водных ресурсов Томской области [Электронный ресурс] – режим доступа:
<http://hge.spbu.ru/%D1%81%D0%BF%D0%B5%D1%86%D0%B8%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D1%81%D1%82%D1%83/karty-i-atlasy/562->
(дата обращения: 29.02.20).
12. ГОСТ 23268.11-78. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения ионов железа – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 3 с.
13. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа. Полярография, хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия, метод вращающегося диска: пер. с польск. / З. Галюс. – Москва: Мир, 1974. – 552 с.
14. Стожко Н. Ю., Инжеватова О. В., Колядина Л. И. Определение железа в природных и питьевых водах методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т. 60. – №. 7. – С. 747–752.
15. Пупышев, А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / А. А. Пупышев. – Москва: Техносфера, 2009. – 782 с.
16. ПНД Ф 14.1:2:4.214-06. Методика измерений массовых концентраций железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома и свинца в питьевых, поверхностных и сточных водах методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии. – Москва: ФБУ «ФЦАО», 2011. – 22 с.
17. Ohashi A. et al. Cloud point extraction of iron (III) and vanadium (V) using 8-quinolinol derivatives and Triton X-100 and determination of 10^{-7} mol dm^{-3} level iron (III) in riverine water reference by a graphite furnace atomic absorption spectroscopy // Talanta. – 2005. – Т. 65. – №. 2. – С. 525–530.
18. Ивлев С.И. Атомно-эмиссионный анализ: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Физико-химические методы

анализа» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики / С. И. Ивлев, В.И. Соболев. – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – 26 с.

19. Спектр излучения железа [Электронный ресурс] – режим доступа: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Emission_spectrum-Fe.png?uselang=ru (дата обращения: 29.02.20).

20. ГОСТ Р 57165-2016. Вода. Определение содержания элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой – М.: Стандартинформ, 2016. – 30 с.

21. Лосев В. Н. и др. Сорбционно-атомно-абсорбционное и сорбционно-атомно-эмиссионное (с индуктивно связанной плазмой) определение цветных и тяжелых металлов в природных водах с использованием хемосорбционного волокна ВИОН КН-1 // Аналитика и контроль. 2003. № 3. – 2003. – С. 270–275.

22. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ / А. П. Крешков. – 4-е изд., перераб. – Москва: Химия, 1976. – 479 с.

23. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе: пер. с пол. / З. Марченко, М. Бальцежак. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 711 с.

24. Комплексные соединения в аналитической химии: теория и практика применения / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш. – Москва: Мир, 1975. – 531 с.

25. Александрова Э. А. Аналитическая химия учебник и практикум для прикладного бакалавриата. Кн. 2: Физико-химические методы анализа / Э. А. Александрова, Н. Г. Гайдукова. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва: Юрайт, 2014. – 356 с.

26. Борисов А. Г. Физико-химические методы анализа: монография / А. Г. Борисов, Н. Г. Никитина, С. Ю. Хаханин. – Москва: Изд-во МИЭТ, 2010. – 200 с.

27. Основы аналитической химии: учебник: Т. 2 / под ред. Ю. А. Золотова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Академия, 2010. – 409 с.
28. Амелина Г.Н. Спектрофотометрическое определение редких и рассеянных элементов в ультрафиолетовой и видимой областях спектра / Г. Н. Амелина, Н. Б. Егоров. – Томск: Изд-во ТПУ, 2012. – 20 с.
29. Москвин, Леонид Николаевич. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, О. В. Родинков. – Долгопрудный: Интеллект, 2019. – 348 с.
30. Колпакова, Н. А. Термодинамика и кинетика сорбционного концентрирования. Часть I: учебное пособие / Н. А. Колпакова, Т. С. Минакова. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2011. – 201 с.
31. Типы изотерм адсорбции [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article863> (дата обращения: 05.03.20).
32. Полторац, О. М. Термодинамика в физической химии: учебник для вузов / О. М. Полторац. – Москва: Высшая школа, 1991. – 318 с.
33. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев. – Москва: Химия, 1984. – 591 с.
34. Ганеев, А. А. Аналитическая химия. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа / Ганеев А. А., Зенкевич И. Г., Карцова Л. А., Москвин Л. Н., Родинков О. В. – Санкт-Петербург: Лань, 2019. – 332 с.
35. Мухина, А. Н. Концентрирование и определение металлов с использованием сорбентов на основе неорганических оксидов, модифицированных сульфопроизводными органических реагентов: дис. канд. хим. наук: 02.00.02: защищена 9.03.2016 / Мухина Александра Николаевна. – Красноярск, 2015. – 149 с.
36. Zaporozhets O. A., Tsyukalo L. Y. Xylenol orange adsorbed on silica surface as a solid phase reagent for lead determination using diffuse reflectance spectroscopy // Talanta. – 2002. – Т. 58. – №. 5. – С. 861–868.

37. Losev V. N. et al. Palladium (II) and cobalt (II) sorption by silica gel sequentially modified by polyhexamethylene guanidine and a nitroso-R salt // *Mendelev communications*. – 2009. – Т. 3. – №. 19. – С. 167–169.
38. Zanjanchi M. A., Noei H., Moghimi M. Rapid determination of aluminum by UV–vis diffuse reflectance spectroscopy with application of suitable adsorbents // *Talanta*. – 2006. – Т. 70. – №. 5. – С. 933–939.
39. Zaporozhets O. et al. Determination of Cu (II) and Zn (II) using silica gel loaded with 1-(2-thiasolylazo)-2-naphthol // *Talanta*. – 1999. – Т. 49. – №. 4. – С. 899–906.
40. Лосев В. Н., Дидух С. Л., Трофимчук А. К. Сорбционно-фотометрическое определение железа с использованием сорбентов на основе неорганических оксидов с функциональными группами 4, 7-дифенил-1, 10-фенантролина // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2009. – Т. 52. – №. 7. – С. 32–36.
41. Li J. et al. Simultaneous determination of mercury, lead and cadmium ions in water using near-infrared spectroscopy with preconcentration by thiol-functionalized magnesium phyllosilicate clay // *Talanta*. – 2011. – Т. 84. – №. 3. – С. 679–683.
42. Ali M. Preconcentration and determination of trace amounts of heavy metals in water samples using membrane disk and flame atomic absorption spectrometry // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2007. – Т. 25. – №. 5. – С. 640–644.
43. Abdel Azeem S. M., Attaf S. M., El-Shahat M. F. Solid-phase extraction of Cu, Zn, and Mn from Nile river and tap water prior to flame atomic absorption determination // *Desalination and Water Treatment*. – 2016. – Т. 57. – №. 46. – С. 21893–21903.
44. Goswami A., Singh A. K. 1, 8-Dihydroxyanthraquinone anchored on silica gel: synthesis and application as solid phase extractant for lead (II), zinc (II) and cadmium (II) prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry // *Talanta*. – 2002. – Т. 58. – №. 4. – С. 669–678.

45. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе / Ю. А. Золотов [и др.]; Российская академия наук (РАН), Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова (ИОНХ). – Москва: Наука, 2007. – 320 с.
46. Egorov V. M. et al. Dissolution of cellulose in ionic liquids as a way to obtain test materials for metal-ion detection // *Analytical and bioanalytical chemistry*. – 2007. – Т. 387. – №. 6. – С. 2263–2269.
47. Gurnani V., Singh A. K., Venkataramani B. Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinoline: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. – 2003. – Т. 485. – №. 2. – С. 221–232.
48. Дмитриенко, С. Г. Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе / С. Г. Дмитриенко, В. В. Апяри; Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (МГУ). – Москва: URSS, 2010. – 264 с.
49. Дмитриенко С. Г. и др. Методические вопросы количественных измерений в оптическом сорбционно-молекулярно-спектроскопическом анализе с применением пенополиуретанов // *Вестник Московского Университета, Химия*. – 1996. – Т. 37. – №. 4. – С. 367.
50. Dmitrienko S. G. et al. Utilization of polyurethane foams in sorption–photometric analysis // *Mendeleev Communications*. – 1991. – Т. 1. – №. 2. – С. 75–77.
51. Wang X., Zheng L., Li Q. Trace Copper Determination in Environmental Samples via Separation and Preconcentration on Microcrystalline Anthracene // *Chinese Journal of Applied Chemistry*. – 2011. – Т. 28. – №. 10. – С. 1208–1212.
52. Reshetnyak E. A., Ivchenko N. V., Nikitina N. A. Photometric determination of aqueous cobalt (II), nickel (II), copper (II) and iron (III) with 1-nitroso-2-naphthol-3, 6-disulfonic acid disodium salt in gelatin films // *Central European Journal of Chemistry*. – 2012. – Т. 10. – №. 5. – С. 1617–1623.

53. Moldovan Z., Neagu E. A. Spectrophotometric determination of trace iron (III) in natural water after its preconcentration with a chelating resin // Journal of the Serbian Chemical Society. – 2002. – T. 67. – №. 10. – C. 669–676.

54. Pons C., Forteza R., Cerdà V. The use of anion-exchange disks in an optrode coupled to a multi-syringe flow-injection system for the determination and speciation analysis of iron in natural water samples // Talanta. – 2005. – T. 66. – №. 1. – C. 210–217.

55. Fritz J. S. et al. Rapid determination of ions by combined solid-phase extraction–diffuse reflectance spectroscopy // Journal of Chromatography A. – 2003. – T. 997. – №. 1-2. – C. 41–50.

56. Amin A. S., Gouda A. A. Utility of solid-phase spectrophotometry for determination of dissolved iron (II) and iron (III) using 2, 3-dichloro-6-(3-carboxy-2-hydroxy-1-naphthylazo)quinoxaline // Talanta. – 2008. – T. 76. – №. 5. – C. 1241–1245.

57. Chen J., Lin J. Determination of dissolved iron (II) and iron (III) in water with 5-Br-PAN-S by solid phase spectrophotometry // Analytical letters. – 2001. – T. 34. – №. 12. – C. 2169–2178.

58. Smanova Z. A., Gafurova D. A., Savchikov A. V. Disodium 1-(2-pyridylazo)-2-oxynaphthalene-3,6-disulfonate: An immobilized reagent for iron (III) determination // Russian Journal of General chemistry. – 2011. – T. 81. – №. 4. – C. 739–742.

59. Alberti G. et al. Simple solid-phase spectrophotometric method for free iron (III) determination // Arabian Journal of Chemistry. – 2019. – T. 12. – №. 4. – C. 573–579.

60. Zaporozhets O. A. et al. Silica gel and cellulose loaded with bis-quaternary ammonium salts as sensitive reagents for iron, bismuth and anionic surfactants determination in water // International journal of environmental analytical chemistry. – 1999. – T. 74. – №. 1-4. – C. 243–254.

61. Didukh S. et al. Separation and Determination of Fe (III) and Fe (II) in Natural and Waste Waters Using Silica Gel Sequentially Modified with

Polyhexamethylene Guanidine and Tiron // Journal of analytical methods in chemistry. – 2017. – 9 с.

62. Asadollahi T., Mohammad Haji Shabani A., Dadfarnia S. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Iron (III) and Vanadium (V) in Water Samples Using a Combination of Partial Least Squares Regression and Solid Phase Extraction with Modified Octadecyl Silica Membrane Disks // Current Analytical Chemistry. – 2014. – Т. 10. – №. 4. – С. 590–599.

63. Марченко, З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко; Под ред. Ю. А. Золотов. – Москва: Мир, 1971. – 502 с.

64. Yoe J. H., Hall R. T. A Study of 7-Iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic Acid as a Reagent for the Colorimetric Determination of Ferric Iron // Journal of the American Chemical Society. – 1937. – Т. 59. – №. 5. – С. 872–879.

65. ГОСТ 4212-2016 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа. – Москва: Стандартинформ, 2016. – 28 с.

66. Siryk O. O. et al. Modification of Silica and Cellulose Surface by Polyhexa-Methyleneguanidine Hydrochloride and Its Determination // Methods objects Chem. Anal. – 2018. – Т. 13. – №. 2. – С. 71–78.

67. Blackburn R. S. et al. Sorption of poly(hexamethylenebiguanide) on cellulose: mechanism of binding and molecular recognition // Langmuir. – 2006. – Т. 22. – №. 13. – С. 5636–5644.

68. Новый классификатор кодов ОКВЭД-2 от 2020 года [Электронный ресурс] – режим доступа: <https://www.buxprofi.ru/spravochnik/okved-2> (дата обращения: 27.04.20).

69. ОКПД 2 – Общероссийский классификатор продукции по видам экономической деятельности [Электронный ресурс] – режим доступа: <https://classifikators.ru/okpd> (дата обращения: 27.04.20).

70. Федеральная служба государственной статистики [Электронный ресурс] – режим доступа: <https://www.gks.ru/> (дата обращения: 27.04.20).

71. Iron Test Kits [Электронный ресурс] – режим доступа: <https://www.chemetrics.com/product-category/test-kits/iron/> (дата обращения: 27.04.20).

72. Эконикс Эксперт [Электронный ресурс] – режим доступа: http://ionomer.ru/component/option,com_mtree/task,listcats/cat_id,604/Itemid,13/1ang,russian/ (дата обращения: 27.04.20).

73. HACH [Электронный ресурс] – режим доступа: <https://ru.hach.com/iron-and-manganese-color-disc-test-kit-model-ir-20/product?id=20832641016&callback=qs> (дата обращения: 28.04.20).

74. Parker [Электронный ресурс] – режим доступа: <https://ph.parker.com/us/17576/en/cold-corrosion-test-kit-parker-kittiwake> (дата обращения: 28.04.20).

75. LaMotte [Электронный ресурс] – режим доступа: <https://www.lamotte.com/en/browse/2935-g.html> (дата обращения: 28.04.20).

76. MACHEREY-NAGEL [Электронный ресурс] – режим доступа: <https://www.mn-net.com/tube-test-nanocolor-iron-3-985037> (дата обращения: 28.04.20).

77. MACHEREY-NAGEL [Электронный ресурс] – режим доступа: <https://www.mn-net.com/qualitative-iron-test-paper-for-iron-10-mg/l-fe2-or-fe3-90726> (дата обращения: 28.04.20).

78. Palintest [Электронный ресурс] – режим доступа: <https://www.palintest.com/after-sales/reagents-and-sensors/?para=45> (дата обращения: 28.04.20).

79. Merck [Электронный ресурс] – режим доступа: https://www.merckmillipore.com/RU/ru/product/Iron-Test,MDA_CHEM-116982 (дата обращения: 28.04.20)

80. Импортное значит лучшее? Парадоксы российского рынка [Электронный ресурс] – режим доступа: http://www.j-analytics.ru/files/article_pdf/4/article_4333_915.pdf (дата обращения: 29.04.20)

81. Войкова Т.Н. Отношение населения к проблемам водоснабжения // Мониторинг общественного мнения. – 2008. – Т.87. – №3. – С. 133–139.
82. Федеральная служба по аккредитации [Электронный ресурс] – режим доступа: <https://fsa.gov.ru/> (дата обращения: 29.04.20).
83. Трудовой кодекс Российской Федерации: официальный текст. – Москва: Омега-Л, 2010. – 189 с.
84. ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения). – Москва: ФБУ «ФЦАО», 2003. – 30 с.
85. ГОСТ 12.2.033-78. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 9 с.
86. ГОСТ 12.2.032-78. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 9 с.
87. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. – 54 с.
88. ГОСТ 857-95. Кислота соляная синтетическая техническая. Технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2008. – 17 с.
89. ГОСТ Р 55064-2012. Натр едкий технический. Технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2013. – 41 с.
90. Безопасность жизнедеятельности. Лабораторный практикум: учебное пособие / Ю. А. Амелькович [и др.]. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 236 с.
91. СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. – Москва: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. – 11 с.
92. Расчет искусственного освещения. Методические указания к выполнению индивидуальных заданий для студентов дневного и заочного

обучения всех направлений и специальностей ТПУ. – Томск: Изд. ТПУ, 2008. – 20 с.

93. ГОСТ 12.1.003-2014. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 23 с.

94. Правила устройства электроустановок.– Москва: Омега-Л, 2006. – 268 с.

95. СП 60.13330.2016. Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха. – М.: Минрегион России, 2016. – 26 с.

96. ГОСТ Р 12.1.019-2009. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты. – Москва: Стандартинформ, 2010. – 27 с.

97. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: Федеральный закон от 22 июня 2008 г. № 123-ФЗ. – Москва: Стандартинформ, 2008. – 91 с.

98. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность: справочник / Под ред. А. Н. Баратова. – Москва: Химия, 1987. – 272 с.

Приложение А
(справочное)

Solid-phase spectrophotometry rapid method for iron (III)
monitoring in natural water

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
9ДМ81	Гераскевич А.В.		

Руководитель
ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ларионова Е.В.	к.х.н.		

Консультант-лингвист отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Степура С.Н.	к.ф.н.		

INTRODUCTION

Despite the abundance of surface water in Tomsk Region, groundwater, which is environmentally protected from human impact, is mainly used for drinking purposes. However, the use of groundwater is limited by a high iron concentration. It is due to the region's geochemical features.

The problem of high iron content in natural waters is that such water acquires a yellowish-brown color, even if it has a short contact with oxygen. The water becomes cloudy, turns yellow-brown, and has a characteristic metallic taste above 1 mg/dm³ iron concentration. Such water is unacceptable for technical and drinking applications. Water saturated with iron compounds also spoils the valves, leaves rusty smudges on the ceramic surfaces of plumbing [1].

Despite the fact that iron is useful microelement, if iron content in human body is above 30 µmol/dm³, it can cause arthritis, diabetes, and liver diseases. In accordance with health-based exposure limit, iron belongs to the third substance hazard category. Fe(III) maximum permissible concentration in water bodies of drinking, household, cultural and social water use is 0.3 mg/dm³ [2].

Iron-containing groundwater of Tomsk Region necessitates continuous Fe(III) monitoring concentrations near water wells. However, most analytical methods don't have sufficient rapidity and simplicity, which would make it possible to determine iron concentrations in the field conditions quickly and reliably. Therefore, using the sorption-spectroscopic method example for the Fe²⁺ ions determination [3], a solid-phase sensor is proposed for Fe(III) determination by diffuse reflectance spectroscopy. It can also be used as a test method.

1. IRON (III) DETERMINATION METHODS IN WATER OBJECTS

There are several methods used to determine ferric iron concentration in environmental analysis: titrimetric, electrochemical and spectral. Each of the

methods has its own characteristics, advantages and disadvantages. Depending on the objects and analysis aim, the most suitable method is selected.

The simplest method for determining iron in water is titration. There is a method for determining iron by titrimetric method based on the coordination compound formation of iron (III) with complexon III in an acidic medium. Sulfosalicylic acid is used as an indicator [12]. This method is not highly sensitive and allows determining iron concentration not lower than 0.5 mg/dm^3 . Titrimetric method is used to determine iron only in mineral and table waters.

Simple but more sensitive methods of analysis include voltammetry. This electrochemical method is based on the study of the dependence of the current in the electrochemical cell on the indicator electrode potential, on which the studied electrochemically active substance reacts.

In analytical chemistry, stripping voltammetry (SV) method is widely used. Its use allows increasing the definition sensitivity. The SV method consists in determined component preliminary concentration on the working electrode at a certain potential value. Next, the selected component is dissolved, while the dependence of the current flowing through the electrode on the potential, which varies linearly with time, is recorded. The resulting current-voltage curve has the peak form, the position of which characterizes the component, and the current at its maximum is proportional to the substance concentration in the solution.

Ferric iron determination in natural waters by stripping voltammetry is described in the work [14]. A thick film graphite-containing electrode modified with calomel was used as a reference electrode. It was shown that Fe(III) detection limit was $0.02 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ with a 30 s concentration time.

Stripping voltammetry advantages include a low detection limit, high selectivity while observing the necessary sample preparation, a wide range of determined elements, rapidity and low equipment cost. However, certain difficulties arise with the electrodes use, often requiring cleaning and replacement. There are also problems with the method automation and its use in the field

conditions. Voltammetric method doesn't allow determining the colloidal iron form, which is often present in Tomsk region groundwater.

Atomic absorption spectroscopy is spectral method for the metals determination in water objects. The method's principle is based on selective absorption of resonance light emission by the determined element atomic vapor. The photons absorption leads to atoms excitation, the resonance spectrum of which is individual for each element. The analytical response in the method is resonance radiation decrease intensity: the more studying substance atoms in the sample, the greater resonance radiation absorption. Devices called atomic absorption spectrometers are used for atomic absorption analysis. They consist of a radiation source, an atomizer for converting the substance into atomic vapor, a monochromator to highlight the characteristic substance analytical line, a detector and recording device [15].

Iron determination method in drinking, surface and wastewater by atomic absorption spectrometry [16] allows determining the iron content in the range of 0.05–10.0 mg/dm³ and 0.01–0.05 mg/dm³ with preliminary concentration by evaporation.

The advantages of atomic absorption spectroscopy are high sensitivity and selectivity, because the influence of overlapping lines of other atoms present in the sample is excluded. Also, the method doesn't require complicated sample preparation. The main disadvantages are the inability to identify several elements at the same time, the need for frequent radiation source replacement, and high equipment cost.

Another highly sensitive spectral method is atomic emission spectroscopy. This method is based on measuring the spectrum of atomic vapors emission of the chemical elements in the sample. The atoms emission spectra are strictly individual, as the atoms themselves. The presence of analytical responses reflecting the certain wavelengths light radiation in the spectrum indicates this element presence in the analyzed sample. The light emission intensity is an element concentration measure in a sample.

Atomic emission spectrometer is used to obtain the atoms emission spectrum. It includes an atomizer: a burner flame, an electric arc of direct or alternating current, a low-voltage pulse discharge, high-frequency discharges – inductively coupled plasma, microwave discharge, lasers. The spectrometer also includes a monochromator, a detector and a recording device [18].

The current method for determining iron by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma [20] extends to drinking, distilled, natural (surface, sea and underground) and wastewater (including purified) water, as well as ice and precipitation. The method allows determining iron content in the 0.05–50.0 mg/dm³ range.

The main atomic emission spectroscopy advantages are the possibilities of non-contact, rapid, simultaneous quantitative determination of a large elements number in a wide concentration range with high accuracy using a small sample mass. The main methods disadvantages are the spectral overlap, which doesn't allow the substances separation, and high equipment cost.

Spectrophotometry is most often used in laboratory natural waters analysis for the iron (III) determination. This method is differing by available reagents use, low equipment cost, a wide range of determined concentrations and the analysis rapidity. The use of determined component preliminary concentration on the sorbent with its subsequent determination by one of solid-phase spectroscopy methods allows increasing the methods sensitivity.

2. SORPTION-SPECTROSCOPIC METHODS APPLICATION IN WATER OBJECTS ANALYSIS

2.1. Inorganic sorbents in sorption-spectroscopic analysis

Inorganic sorbents include activated carbon, graphitized black, silica gel, zeolites, metal oxides and hydroxides.

Silicon, aluminum, zirconium and titanium oxides are the most commonly used inorganic sorbents in sorption-spectroscopic analysis. They are distinguished

from other inorganic and organic sorbents by the swelling absence, high mass transfer rate, chemical resistance and mechanical strength. Also they don't have own color [35].

When using inorganic matrices in sorption-photometric analysis, it is necessary to modify them with analytical reagents forming colored complexes with determined components. Covalent attachment with chemical bonds formation or immobilization by adsorption, electrostatic interaction, hydrogen bonds formation or other types of interaction can be used to fix the reagent on the matrix. The sorbent surface can be pre-modified with an intermediate polymer layer for stable complexing agent fixation [35].

For example, silica treated with quaternary ammonium and xylenol orange can be used to concentrate and determine Pb(II) in natural waters by diffuse reflectance spectroscopy [36]. The detection limit of lead in natural waters is $2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Silica gel modified with polyhexamethylene guanidine (PHMG) and nitroso-R salt is used for palladium and cobalt sorption-photometric determination in water objects [37]. This technique allows determining metal ions in solution. The detection limit of cobalt is $0.01 \text{ mg}/\text{cm}^3$; palladium detection limit is $0.05 \text{ mg}/\text{cm}^3$ adsorbed from a 10 cm^3 solution. A detection limit decrease is proportional to an increase in the solution volume from which sorption is made.

In work [38] a method for aluminum determination based on diffuse reflectance spectroscopy is proposed. Octadecyl silica gel disks were used as one of the sorbents for determined component preconcentration. The sorbent was modified with organic reagents Eriochrome cyanine R or quinalizarin, which form colored complexes with Al^{3+} . The technique was used to determine aluminum in wastewater. The detection limit is equal to $0.01 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

It was proposed to use silica gel treated with 1-(2-thiasolylazo)-2-naphthol as a sorbent to determine Cu(II) and Zn(II) in natural and tap water [39]. The metal content was determined by diffuse reflectance spectroscopy. The detection limit of copper is $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, the detection limit of zinc – $15 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

It was proposed to use inorganic oxides (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) sequentially modified with polyhexamethylene guanidine and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline disulfonic acid for iron (II) sorption-photometric determination in natural waters [40].

Method for determining Hg^{2+} , Pb^{2+} , and Cd^{2+} in water by diffuse reflectance spectroscopy in the near infrared range is described in the work [41]. Thiol-functionalized magnesium phyllosilicate clay was used as a sorbent for determined components preliminary concentration. The method allows determining the concentration of mercury, lead and cadmium in various water objects.

2.2. Organic sorbents in sorption-spectroscopic analysis

Organic sorbents include polymers of natural (cellulose) and synthetic origin (based on polystyrene-co-divinyl benzene, methyl methacrylate, polyurethanes, etc.).

Cellulose is often used as a matrix to obtain sorbents. It is a natural polymer whose chemical composition and macromolecules structure is determined by biochemical synthesis characteristics. Even unmodified cellulose can sorb various hydrophilic and hydrophobic compounds. It allows obtaining a large number of sorbents with noncovalent fixed reagents. Cellulose has a high permeability and specific surface area, which simplify its modification and provides good kinetic characteristics of the sorbents obtained on its basis [45].

Cellulose sorbents are used in powders, fibers and filters to concentrate elements from solutions.

Cellulose films obtained by dissolving cellulose with organic reagents in ionic liquids were used to concentrate and determine zinc, manganese and nickel ions [46]. The detection limit of components is equal to 10^{-6} mol/dm^3 .

Cellulose treated with 8-hydroxyquinoline can be used as a sorbent for the concentration and determination of metal ions by flame atomic absorption spectroscopy [47]. Using this method, it is possible to determine the concentrations

of copper (II), zinc (II), iron (III), nickel (II), cobalt (II), cadmium (II) and lead (II) in natural waters.

Synthetic polymer sorbents with a specific surface area 20–800 m²/g are nonpolar and polar adsorbents with localized negative charges depending on their nature. Compared to inorganic sorbents, when working with polymer adsorbents, it is necessary to take into account their operation upper temperature limits.

Synthetic polymer sorbents include polyurethane foams. They present an extensive class of hetero-chain polymers whose chains contain hydrophobic and hydrophilic groups, which allows their use for polar and nonpolar molecules sorption. They have a high sorption capacity and chemical resistance. Both unmodified and modified polyurethane foams are used as sorbents.

Elements concentration on polyurethane foams is well combined with solid-phase spectrophotometry. There are described methods for determining elements based on colored compounds sorption on polyurethane foam cut in thin parallelepiped form whose dimensions correspond to the cell dimensions. The sorbent is transferred to a cell filled with an organic solvent, which is used to reduce light scattering, and the absorbance is measured. Unfortunately, these methods are characterized by rather narrow calibration graphs linearity intervals and low results reproducibility [48].

It is convenient to combine sorption concentration on polyurethane foam with the subsequent sorbed substances determination by diffuse reflectance spectroscopy. As shown in the work [49], the Kubelka-Munk function is linearly related not only to the sorbates concentration in the sorbent matrix, but also, within the linear sorption isotherms regions, to their concentration in an aqueous solution.

To determine Ni(II) and Cr(IV) by diffuse reflectance spectroscopy, it was proposed to use polyurethane foam modified with dimethylglyoxime (for nickel) and diphenylcarbazide (for chromium determination) as a sorbent [50]. The maximum sorption is achieved in the pH range of 8.0–9.0 and 2.0–4.0, respectively. The range of the determined nickel content is 0.04–4 mg/dm³, chromium: 0.01–1.2 mg/dm³.

There are other examples of organic sorbents using for heavy metal ions concentration.

The paper [51] describes copper determination in water objects by sorption- spectroscopic method. Microcrystalline anthracene modified with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol was used as sorbent for concentrating and determining copper (II). The detection limit is $0.026 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Indicator films based on hardened gelatin can be used for photometric determination of cobalt (II), copper (II), nickel (II) and iron (III) in water bodies [52]. Sorbent immobilization is based on the electrostatic interaction of the reagent and metal complexes with gelatin. The detection limits are $0.45 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^3$ for cobalt, $0.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^3$ for iron, $0.67 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^3$ for copper and $0.75 \cdot 10^{-5} \text{ mol}/\text{dm}^3$ for nickel.

2.3. Iron (III) sorption-spectroscopic determination in water objects

The methods of solid-phase spectrophotometry, diffuse reflectance spectroscopy, atomic absorption spectroscopy and atomic emission spectroscopy are used to determine ferric iron in water bodies with preliminary concentration. The last two methods are not related to the subject of this work, therefore, they won't be considered in the review.

Both inorganic and organic matrices can be used as sorbents for iron (III) concentration. The sorbent, reagents and sorption conditions choice is determined by many factors.

Among the organic sorbents used for iron preconcentration, ion exchangers based on polystyrene-co-divinyl benzene are the most common. These synthetic polymer sorbents are characterized by high physical and chemical resistance; they can be regenerated and used repeatedly.

The paper [53] describes a method for determining Fe(III) trace values. Prior to determination, iron (III) preliminary concentration on a Dowex 2X4 anion exchange resin filled with ferron was proposed. The desorbed solution analysis

was carried out by spectrophotometric method. The detection limit after preconcentration is equal to $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^3$.

Another example of organic synthetic polymer use as a sorbent is described in the work [54]. Sorbent based on an anion exchange disk treated with ammonium thiocyanate can be used for preconcentration and determination of iron (III) by diffuse reflectance spectroscopy. In the study, a device for flow-injection analysis is used. The detection limit of iron is 0.4 ng.

Also, the use of extraction discs for the iron (III) concentration is presented in the paper [55]. Empore SDB-XC (3M) extraction discs based on polystyrene-co-divinyl benzene were modified with 8-hydroxy-7-(6-sulfo-2-naphthylazo)5-quinolinesulfonic acid, disodium salt (SNAZOXs) and a cationic surface-active compound. The use of surfactant is necessary because of the negatively charged iron (III) complex. The obtained sorbent was used to determine Fe(III) content by diffuse reflectance spectroscopy. The calibration curve linearity is observed in 1.0–10.0 mg/dm^3 range.

The determination of total iron by solid-phase spectrophotometry is presented in the work [56]. An anion exchange resin based on polystyrene-co-divinyl benzene treated with a quinoxaline azo dye (2,3-dichloro-6-(3-carboxy-2-hydroxy-1-naphthylazo) quinoxaline) was used as a sorbent for iron concentration and determination. The calibration graph linearity is maintained in the concentration range from 1.0 to 20 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. The detection limit is equal to 280 ng/dm^3 using 0.5 g of sorbent. The proposed method was used to determine iron content in groundwater and mineral waters.

A method for determining trace iron (II) and iron (III) amounts using solid-phase spectrophotometry was developed in the work [57]. It is based on iron sorption in the complex form with 1-(5-bromo-2-pyridylazo)-2-naphthol-6-sulfonic acid on an anion-exchange resin. The determination range is 0–25 μg for total iron. The detection limit in the analysis of 100 ml of a sample using 0.5 g of sorbent is 2.1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. The proposed method is used to determine iron (II) and iron (III) in natural waters.

Another synthetic polymer sorbent based on polyacrylonitrile, sequentially modified with nitrogen-containing bases and 1-(2-pyridylazo)-2-oxinaphthalene-3,6-disulfonate, can be used to concentrate and determine iron (III) in water bodies [58]. Iron content determination was carried out by solid-phase spectrophotometry.

The use of inorganic sorbents for sorption-spectroscopic iron determination in water objects is not so common. However, there are a series of contributions that describe methods for concentrating iron (III) on various silicon oxide (IV) modifications.

A method for determining total and ferric iron by solid-phase spectrophotometry is proposed in paper [59]. Mesoporous silica modified with deferoxamine in self assembled monolayer form was used as a sorbent for iron concentration and determination. The calibration curve linearity is maintained up to a 10^{-4} mol/dm³ (5.6 mg/dm³) concentration; after that a deviation from the Bouguer-Lambert-Beer law is observed.

Iron (III) determination by diffuse reflectance spectroscopy is presented in the work [60]. Silica gel treated with quaternary ammonium salt was used as a sorbent. The detection limits for Fe(III) were 2 µg/dm³.

Silica gel sequentially modified with polyhexamethylene guanidine and tiron (4,5-dihydroxybenzene-1,3-disulfonic acid monohydrate disodium salt) was proposed for sorption separation and determination of Fe(III) and Fe(II) in natural and waste waters [61]. The iron content was determined by diffuse reflectance spectroscopy. The calibration curve linearity is maintained to a concentration of 20 µg per 0.1 g of sorbent. The detection limit is equal to 0.05 µg per 0.1 g of sorbent.

Ferric iron determination in water bodies is presented in the work [62]. Octadecyl silica gel membrane disks treated with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine were used to concentrate iron. The desorbed solution was analyzed by spectrophotometric method. The detection limit of iron (III) is 2.5 µg/dm³.